KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN — **JOACHIM STAUFF** FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 163 | März 1959 | Heft 1

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
JUN 5 '59

INHALT

Reitstötter, J. (München), In memoriam F. Kainer 1

Originalarbeiten

Aus dem Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel

Thiele, H. und *E. Schacht*, Zum Vorgang der Ordnung bei der Bildung ionotroper Gele (mit 5 Abbildungen und 1 Tabelle) 2

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf

Lange, H., Zur Gültigkeit der *Traube*schen Regel bei nichtionogenen grenzflächenaktiven Stoffen (mit 2 Abbildungen in 4 Einzeldarstellungen) 9

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Firma Böhme Fettchemie GmbH., Düsseldorf

Wedell, Hans, Über die Adsorption und Desorption von Ruß an Baumwolle, Wolle und Perlon in Tetrachloräthylen (I) (mit 3 Abbildungen in 12 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen) . . 11

From the Chemistry Department Lucknow-University (India)

Bose, A. N. and *K. N. Mehrotra*, A Study of Conductivity of the Systems: Water-0.2 N Sodium Salts of Fatty Acids and Butanol-1 in Presence of Free Acids and Alkali. Part III (with 7 tables) 15

From the Chemical Laboratories, Lucknow-University, Lucknow (India)

Bose, A. N. and *Jagdish Misra*, Electrical Conductance of the Systems: Water-Sodium Propionate and Different Alcohols. Water-Sodium Butyrate and Different Alcohols. I (with 4 tables) . . 18

From the Chemical Laboratories, Lucknow-University, Lucknow (India)

Bose, A. N. and *Jagdish Misra*, A Study of the Electrical Conductance of the Systems: Water-Sodium Valerate and Different Alcohols, Water-Sodium Caproate and Different Alcohols. II (with 4 tables) 20

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 76 Abbildungen in 90 Einzeldarstellungen und 28 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

From the Chemical Laboratories, Lucknow-University, Lucknow (India)

Bose, A. N. and *Jagdish Misra,* A Study of the Viscosity of the Systems: Water-Sodium Valerate and Different Alcohols. Water-Sodium Caproate and Different Alcohols (with 2 tables) . . 22

From the Institute "Rudjer Bošković" and Faculty of Sciences, Department of Physical Chemistry, the University of Zagreb (Yugoslavia)

Mirnik, Mirko, Heterogeneous Exchange of Precipitates. I. TlI—Tl^+ Exchange (with 11 figures in 14 details) 25

From the Institute "Rudjer Bošković" and Faculty of Sciences, Department of Physical Chemistry, the University of Zagreb (Yugoslavia)

Mirnik, M. and *M. Vlatković,* Heterogeneous Exchange of Precipitates. II. AgCl—Cl^- Exchange (with 5 figures) 32

From the Ketjen Research Laboratories, Koninklijke Zwavelzuurfabrieken v/h Ketjen N. V., Amsterdam (Holland)

Moscou, L. and *G. S. van der Vlies,* Electron Microscope Investigations on the Morphology of Aluminium Hydroxides (with 20 figures) 35

Packter, A. (Middlesex), Studies on the Coagulation of Lyophobic Sols by 'Neutralising' Ions. Part II. The Coagulation of Metal Salt Sols Peptised by the Metathetic Ion (with 4 figures and 4 tables) 41

Dintenfass, Leopold (Sydney), A Study in Thixotropy of Concentrated Pigment Suspensions. Part I: Equilibria States (with 26 figures and 2 tables) 48

Wissenschaftliche Kurzberichte

Dolmetsch, H. (Neumünster), Über die „Kettenlängendifferenz" der Zellulose (mit 1 Tabelle) . 68

Mach, W. J. und *Ch. Mach* (München), Versuch der chromatographischen Isolierung einer endokrin hochwirksamen kolloiden Fraktion aus wäßrigen Gewebsextrakten 69

Mach, W. J. (München), Silbersol-Synthese durch reduktive Kondensation unter dem Einfluß von Hochspannungsimpulsen 70

Aus dem Pilot Laboratorium, Hiratsuka-Kanagawa (Japan) und der Aichi-Gakugei Universität, Nagoya-Aichi (Japan)

Katsurai, Tominosuke und *Kôzô Sone,* Direkte Beobachtung des Autoklavierungsprozesses – Reversible Thermofarbe der Lösungen einiger Schwermetallsalze 70

Buchbesprechungen 71

Zur Besprechung eingegangene Bücher 79

Referate 80

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas

Fondé en 1882 par

W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans

Herausgegeben von der Königlichen Niederländischen Chemischen Gesellschaft

Das „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas" nimmt zum Abdruck im allgemeinen nur Mitteilungen von Mitgliedern der Königlichen Niederländischen Chemischen Gesellschaft, die gleichzeitig Bezieher des Recueils sind, an. Um Mitglied dieser Gesellschaft zu werden, wende man sich an das Sekretariat: Lange Voorhout 5, im Haag.

Das Recueil enthält in deutscher, englischer oder französischer Sprache verfaßte Arbeiten und erscheint möglichst alle Monate (am 15. jedes Monates) außer im August und September in Heften von wechselndem Umfang. Man abonniert bei D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij, Postfach 507, Hilversum (Niederlande), und bei allen Buchhandlungen der Niederlande und des Auslandes. Der Bezugspreis beträgt 30.— Gulden für die Niederlande und 32.50 Gulden für das Ausland. Der Verfasser erhält 75 Sonderabdrucke seiner Arbeit kostenlos.

Bureau der Redaktion: Lange Voorhout 5, im Haag.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 163 März 1959 Heft 1

In memoriam F. Kainer

Am 22. November 1958 verstarb, kurz nach Erreichung des 63. Lebensjahres,

Dipl.-Ing. Dr. techn. Franz Kainer

Der Verstorbene hat sich um die Chemie und Technik der oberflächenaktiven Stoffe große Verdienste erworben und ist durch seine umfangreiche literarische Tätigkeit auf dem Gebiete der Adsorptionstechnik und der Kunststoffchemie bekannt geworden.

Franz Kainer wurde am 6. November 1895 in Brünn geboren. Er studierte an der dortigen deutschen technischen Hochschule Chemie. An die Studienzeit schloß sich eine vielfältige Tätigkeit als Forschungschemiker und Fabrikleiter an, die durch wissenschaftliche Tätigkeit an der deutschen Universität Prag sowie den Universitäten Frankfurt und Berlin zeitweilig unterbrochen wurde. Bekannt geworden ist Kainer besonders durch seine Untersuchungen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von oberflächenaktiven Stoffen, wie Kieselgur, Aktivkohle und aktive Tonerde.

Neben seiner Arbeit auf dem Gebiet der Kolloidchemie hat sich der Verstorbene auch auf anderen Gebieten, so namentlich der Polymerisationstechnik, große Verdienste erworben.

J. Reitstötter (München)

Aus dem Lehrfach für Kolloidchemie der Universität Kiel

Zum Vorgang der Ordnung bei der Bildung ionotroper Gele

Von H. Thiele und E. Schacht

Mit 5 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 2. Dezember 1958)

Gele mit einem Gerüst aus geordneten Fäden entstehen, wenn monomere Gegenionen in bestimmte Polyelektrolytsole eindiffundieren (1, 2). Diese Ordnung wurde bei anorganischen wie organischen, anionischen und kationischen kolloiden Elektrolyten gefunden (3, 4, 5, 6). Von den organischen ist natürliche Alginsäure, eine Polymanuronsäure (7, 8), besonders geeignet. Wir haben sie deshalb zum Studium der Ordnungsvorgänge gewählt.

Alginsäure bildet mit monomeren Kationen Salze, deren Löslichkeit in der Reihe Pb, Cu, Cd, Ca, Mg, Na ansteigt (9, 10). Diese Salze sind wasserreiche Gele, sie können ionotrop geordnet und damit doppelbrechend sein. Die Doppelbrechung nimmt in der Reihe Ca < Cd < Cu < Pb zu. In der gleichen Reihe steigt die Ordnung in den Gelen (4, 5).

1. Untersuchungsmethode

Der Ordnungsgrad kann

1. röntgenographisch,
2. elektronenoptisch und
3. polarisationsoptisch bestimmt werden.

Alle drei Methoden wurden auf ionotrope Alginatgele angewendet, meist mit dem Ziel, die Ausrichtung und die Kristallinität dieser Gele nachzuweisen (5, 11). Für die Untersuchung *während der Gelbildung* kommt nur die polarisationsoptische Methode in Frage, weil sie allein gestattet, das Gel während der Bildung zu beobachten.

Ionotrope Gele sind wasserrreich, sie enthalten nur 2% Festsubstanz. Dies ist für röntgenographische Untersuchungen zu gering. Man erhält Röntgenreflexe von Alginaten nur dann, wenn man das Gel zuvor eintrocknet. Dieser Vorgang ist ein Eingriff in die Struktur des Gels. Da das Gel bereits anisotrop ist, schrumpft es auch anisotrop. Der gemessene Ordnungsgrad stimmt nicht mehr mit dem ursprünglichen überein. Bei der Verfolgung der Orientierung während des Bildungsvorganges mit der Röntgenkamera bleiben also viele Einflüsse unkontrolliert.

Für elektronenoptische Aufnahmen braucht man Dünnschnitte. Hierzu wird die Substanz in PMAM einpolymerisiert. Das Monomere hiervon ist nicht mit Wasser mischbar. Deshalb wird das Wasser im Gel gegen Alkohol ausgetauscht und dieser dann durch das Monomere verdrängt. Wie das Eintrocknen bedeutet auch die Alkoholbehandlung einen Eingriff in die Struktur des Gels, wie gezeigt wird (12, 13).

Mit diesen Fehlern nicht behaftet ist die Messung der Doppelbrechung, aber auch sie kann nur unter bestimmten Bedingungen etwas über den Ordnungsgrad aussagen.

Nach *Wiener* sind Mischkörper aus parallel geordneten Stäbchen in einem Dispersionsmittel doppelbrechend, wenn beide Stoffe unterschiedliche Brechungsindizes haben. Abstände und Dimensionen der Teilchen müssen klein sein: Formdoppelbrechung. Besitzen die Teilchen selbst mehrere Brechungsindizes für verschieden schwingendes Licht, so kommt Eigendoppelbrechung hinzu. Alle Alginatgele haben das langkettige Anion gemeinsam, die Kationen können variieren.

Um ihren Einfluß auf die Formdoppelbrechung zu untersuchen, wurde der Brechungsindex von Alginaten nach der Methode der *Becke*schen Linie durch Imbibieren unter dem Mikroskop gemessen.

Zur Darstellung wurde reines, lufttrockenes Na-Alginatpulver mit 1-normalen Lösungen der Nitrate von Pb, Cu, Cd, Ca und eine Probe mit Salzsäure drei Stunden auf dem Schwingtisch bewegt. Die Lösungen wurden häufig gegen frische ersetzt und schließlich der überschüssige Elektrolyt völlig ausgewaschen. Die Proben wurden dann bei 60°C getrocknet. Zum Einbetten dienten Benzylalkohol, Xylol, Methylbenzoat, Chlorbenzol, Brombenzol, Bromoform und 1-Bromnaphthalin sowie Gemische aus diesen. Ihre Brechungsindizes wurden mit Zeiss-Refraktometer bei 20°C und weißem Licht bestimmt, Meßgenauigkeit ± 0,001.

Tabelle 1

Substanz	Brechungsindex
Pb-Alginat	1,614
Cu-Alginat	1,562
Cd-Alginat	1,560
Ca-Alginat	1,537
Alginsäure	1,533
Na-Alginat	1,526

Die Formdoppelbrechung muß beim Bleialginat am größten sein. Natriumalginat hat den kleinsten Brechungsindex. Allein auf Grund dieser Unterschiede muß selbst bei *gleichem Ordnungsgrad* im Gel die Doppelbrechung verschieden sein.

Wenn der mittlere Brechungsindex der trocknen Alginate mit dem Kation variiert,

66 19203

QD549
K92
V. 163-16

ist zu erwarten, daß auch die Eigendoppelbrechung der Teilchen sich von einem Kation zum anderen ändert. Man könnte den Beitrag der Eigendoppelbrechung durch Imbibieren ermitteln, wenn es gelingt, die Kationen in einem Gel mit gegebener Ordnung der Alginatketten gegeneinander auszutauschen, ohne die Struktur des Gels zu verändern. Solche Bemühungen sind jedoch aus zwei Gründen vergebens:

1. Beim Imbibieren mit organischen Flüssigkeiten ändert sich der Quellungszustand und damit wegen der Quellungsanisotropie auch der Ordnungsgrad der Alginatketten.

2. Beim Austausch von divalenten Gegenionen am vorgegebenen Gelgerüst schrumpft es in unkontrollierbarer Weise, so daß auch hierbei die Gelstruktur nicht erhalten bleibt (12, 13). Der Betrag der Eigendoppelbrechung kann also nicht ohne weiteres ermittelt werden.

Weiterhin darf man bei den sehr hydrophilen Kolloiden nicht die an der trockenen Substanz bestimmten Brechungsindizes als Grundlage für die Berechnung von Form- und Eigendoppelbrechung verwenden. Die Teilchen sind in der Lösung und im Gel mit ihrer Hydrathülle als Ganzes aufzufassen. Durch die Hydratisierung ändern sich die Brechungsindizes. Die absolute Größe der Hydrathülle ist zwar unbekannt, auf Grund der Viskosität und der Entquellung der Vorzonen (10) kann man aber sagen, daß sie in der Reihe von $Pb < Cu < Cd < Ca$ zunimmt. Wegen der nahezu vollständigen Dissoziation wird die Hydrathülle des Na-Alginats am größten sein.

In einem Netzwerk aus Fadenmolekülen gibt es neben amorphen auch kristalline Bereiche. Nach *Wiener* hat man Doppelbrechung, wenn die Teilchen parallel gelagert sind. Von diesen parallel gelagerten Molekülen unterscheiden sich die zu Kristalliten zusammengelagerten durch eine höhere Doppelbrechung. Diese ist in erster Näherung durch eine höhere Dichte in den Kristalliten zu erklären (14). Zahl, Lage und Form der Kristallite beeinflussen die Gesamtdoppelbrechung.

Die Doppelbrechung hängt somit von folgenden fünf Parametern ab:

1. Parallelorientierung der Fäden,
2. Formdoppelbrechung } der Kristallite
3. Eigendoppelbrechung }
4. Quellungsgrad und Hydratation
5. Zahl und Lage der Kristallite.

Fassen wir im folgenden als Ordnungsgrad der Gele Parallelorientierung der Fäden und Kristallinität zusammen, so müssen die übrigen Eigenschaften entweder bekannt sein oder konstant gehalten werden, wenn der so definierte Ordnungsgrad bei verschiedenen Kationen vergleichbar sein soll.

Da die optischen Daten wegen der Hydratation nicht bekannt sind, wurde zum Vergleich der Ordnung in verschiedenen Gelen folgender Weg eingeschlagen: Genau gleichmäßig dargestellte Gele von Pb-, Cu-, Cd-, Ca-Alginat wurden durch Ionenaustausch in Alginsäure überführt. Dabei schrumpfen die einzelnen Gele verschieden stark. Das Schrumpfen läßt sich verhindern, wenn man die Gele durch frontalen Ionenstrom in Küvetten darstellt, die zuvor mit einem festen Na-Alginatfilm ausgekleidet wurden (15). Sie bleiben dann auch zur Säurebehandlung und zur Messung der Doppelbrechung in den Küvetten. Auf diese Weise wird überall die gleiche chemische Substanz in gleicher Konzentration verglichen. Damit bleiben Formdoppelbrechung, Eigendoppelbrechung und Quellungsgrad für alle Gele gleich. Die Unterschiede in den gemessenen Doppelbrechungswerten geben dann Aufschluß über den Grad der Parallelorientierung und Kristallinität und können zum Vergleich des Ordnungsgrades in verschiedenen Me(II)-Alginaten dienen.

Bleibt man bei *einem* Alginatgel, so sind auch hier die optischen Eigenschaften des Gelgerüstes konstant. Unterschiede in der Doppelbrechung an verschiedenen Orten des Gels lassen auf Unterschiede im Ordnungsgrad schließen. In der Nähe der Gelbildungsfront wird sich dagegen die chemische Veränderung der Gerüstsubstanz durch den Ionenaustausch im Brechungsindex bemerkbar machen. Hier sind daher auf Grund der Doppelbrechungswerte kaum Aussagen über den Ordnungsgrad möglich.

2. Doppelbrechung und Trübung

Im Gegensatz zu früher wurden die Gele durch frontalen Ionenstrom in Küvetten dargestellt. Die Teilchen sind senkrecht zur Diffusionsrichtung geordnet. Weiterhin wurde die Versuchsanordnung so vereinfacht, daß die Ausgangskonzentration des Elektrolyten konstant gehalten wird, während bei früheren Versuchen der Elektrolyt vollständig verbraucht wurde. Die Verteilung der Ionen wird bei konstant gehaltener Ausgangskonzentration auf Grund der Diffusionsgesetze übersichtlicher.

Die Küvetten wurden aus Glasplatten zusammengekittet, die vorher auf Spannungsfreiheit geprüft

waren. Als Seitenwände dienten planparallele Spiegelglasstäbe. Die Innenmaße waren 4 × 25 × 23 mm.

Zur Darstellung der Gele wurden die Küvetten gründlich gereinigt und innen mit einem Alginatfilm ausgekleidet. Auch nach dem Auskleiden zeigten die Küvetten keine Doppelbrechung. Sie wurden dann mit 1%igem Natriumalginatsol gefüllt und mit der Öffnung nach oben in ein 100 ml fassendes Becherglas gestellt, das den gelbildenden Elektrolyten in großem Überschuß enthielt.

Die Doppelbrechung wurde im Polarisationsmikroskop mit einem Quarzdrehkompensator gemessen. Die den abgelesenen Skalenteilen entsprechenden Gangunterschiede gelten für einen Schwerpunkt von 550 mμ.

Bei der Messung wurden die Küvetten durch einen mit zwei aufeinander senkrecht stehenden Teilungen versehenen Kreuztisch verschoben. Die angegebenen Gangunterschiede gelten für die Mitten der Küvetten. Sie sind Mittelwerte aus drei Messungen in gleicher Höhe – Schichtdicke 4 mm.

Die Ablesegenauigkeit lag für die einzelnen Punkte in einer Höhe bei 1%. Dagegen können die rechts und links von der Mittellinie liegenden Meßwerte bis zu 5% abweichen, wenn die Gele nicht gleichmäßig waren.

Vorversuche ergaben, daß für alle Kationen gleichmäßige Gele erhalten werden, wenn die Konzentration des Elektrolyten 0,02 val/l nicht übersteigt. Sonst bilden sich Membranen senkrecht zur Diffusionsrichtung, außerdem erscheinen Kapillaren in der Diffusionsrichtung. Beide Erscheinungen gehören zum Gesamtbild der ionotropen Gele, würden aber hier die Messung stören. Die Abb. 1–4 zeigen das Ergebnis der polarisationsoptischen Untersuchungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Jeweils ist der Gangunterschied in mμ gegen den Abstand vom oberen Gelrand aufgetragen.

Der allgemeine Verlauf der Doppelbrechung in Abhängigkeit von der Entfernung des Beobachtungsortes vom oberen Gelrand läßt sich in 4 Gebiete unterteilen:

a) Randstörungen an der Grenze Elektrolyt/Gel,
b) Plateau der Gangunterschiede,
c) flacherer Abfall und
d) steilerer Abfall der Gangunterschiede.

a) Randstörungen treten bei allen Gegenionen und Konzentrationen bis zu einer Entfernung von 3 mm vom oberen Gelrand auf. Ihre Ursache wurde nicht näher untersucht.

b) Höhe und Länge des Plateaus hängen von Art und Ausgangskonzentration des Gegenions ab. Bei gleichbleibendem Kation ist das Plateau länger, wenn man die Konzentration erhöht (Abb. 1). Bei gleichbleibender Konzentration der Elektrolyten ist das Plateau um so länger, je größer die Affinität des Gegenions zum Alginat ist (Abb. 3). Bei Cadmium wird es in 0,05 normaler Lösung noch angedeutet, bei Calcium fehlt es auch bei höheren Konzentrationen ganz.

Bei Konzentrationen über 0,02 normal können durch Membranbildung Unstetigkeitsstellen im Plateau auftreten (Abb. 1).

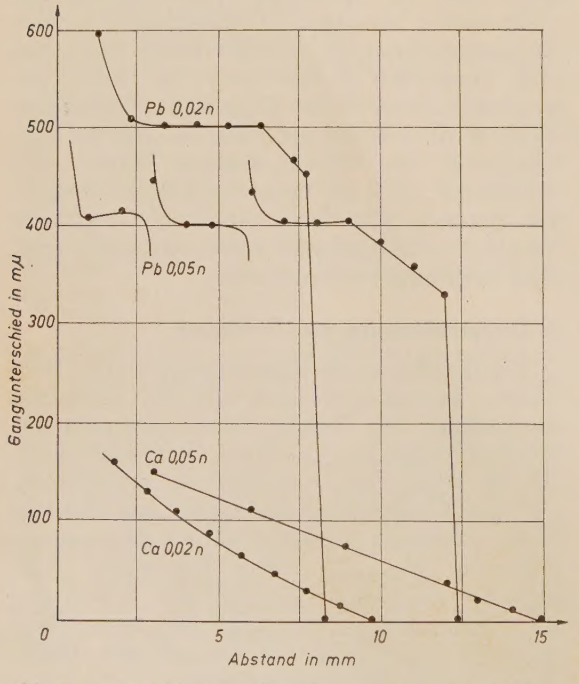


Abb. 1. Verlauf der Doppelbrechung in ionotropen Blei- und Calciumalginatgelen nach 2 Tagen, links Gelseite, rechts Solseite

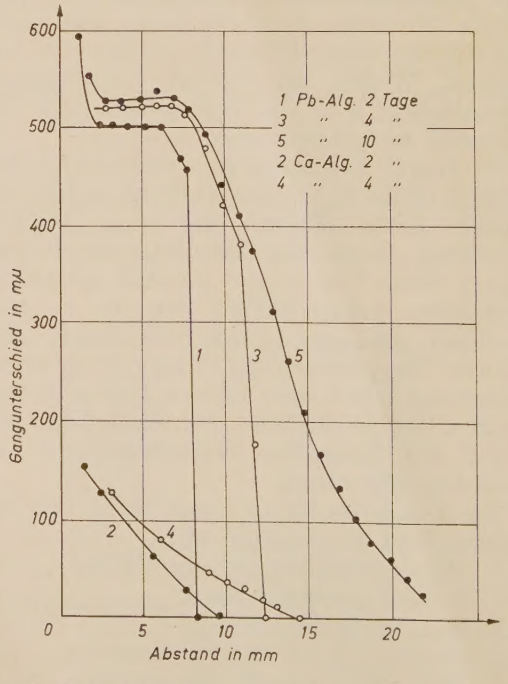


Abb. 2. Verlauf der Doppelbrechung nach verschiedenen Zeiten. Elektrolytkonz. 0,02 n

Die Höhe des Plateaus wird bei höheren Konzentrationen durch die einsetzende Kapillarenbildung beeinflußt (Abb. 1).

c) Der flachere Abfall der Gangunterschiede tritt bei allen Gelen nach einem mehr oder weniger scharfen Knick auf. Der Knickpunkt verschiebt sich im Laufe der weiteren Gelbildung kaum noch (Abb. 2). Der abfallende Teil verlängert sich dagegen mit etwa gleichbleibender Neigung, bis das Gel auf den Boden der Küvette aufgewachsen ist (Abb. 2, Kurve 1, 3, 5). Durch nachträgliches Erhöhen der Gegenionenkonzentration wird der Gangunterschied nach dem Knickpunkt im flacher abfallenden Teil der Kurve niemals mehr so stark erhöht, daß etwa das Plateau erreicht wird. Unstetigkeitsstellen treten in diesem Gebiet nur auf, wenn das Gel für kurze Zeit aus der Elektrolytlösung herausgenommen wird, der Ionenstrom also unterbrochen war.

d) Im steil abfallenden letzten Kurventeil müssen wir die Vorzone sehen (Abb. 1, 2 und 3). Bei fortschreitender Gelbildung verschiebt er sich stetig zum Sol hin (Abb. 2).

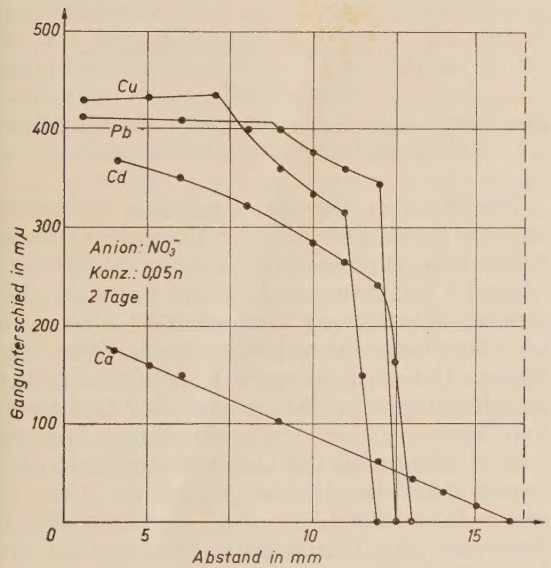


Abb. 3. Verlauf der Doppelbrechung in den ionotropen Gelen der Alginate von Pb, Cu, Cd, Ca aus 0,05 n-Lösungen nach 2 Tagen

Die Gangunterschiede steigen hierbei von Null bis zu solchen Werten, daß der vorhergehende Kurvenverlauf im flacheren Abfall gewahrt bleibt. Dieses Gebiet fehlt stets beim Ca-Alginat und wenn die Gele bis zum Küvettenrand gewachsen sind.

Erhöht man nach beendeter Gelbildung in den fest an den Wandungen der Küvetten haftenden Gelen die Konzentration der divalenten Kationen, so bleibt der allgemeine Verlauf der Kurve erhalten, die Werte selbst steigen (Abb. 4, Kurve 1 und 3).

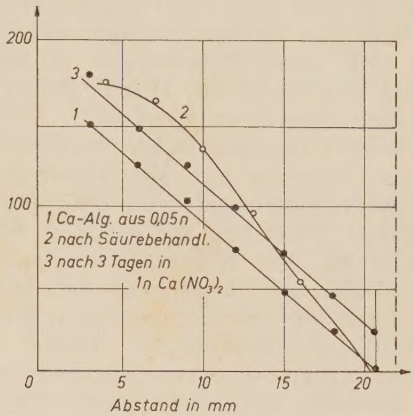


Abb. 4. Verlauf der Gangunterschiede in Ca-Alginaten nach verschiedener Behandlung

Durch Säure wird nach beendeter Gelbildung der allgemeine Kurvenverlauf nicht verändert. Beim Pb-Alginat findet man die gleiche Kurve wieder, bei Cu- und Cd-Alginat werden sie nach unten verschoben. Nur bei Ca-Alginat wird auch die Form der Kurve verändert (Abb. 4, Kurve 1 und 2). Die Plateauwerte sind für Gele aus 0,02n Lösungen nach der Säurebehandlung:

Gegenion	Pb	Cu	Cd	Ca
Gangunterschied in mμ	510	440	370	180

Es liegen also echte ionenspezifische Richtwirkungen vor.

Aus diesen Versuchsergebnissen folgt: Die Ordnung der Alginatmoleküle an einer beliebigen Stelle des Gels ist außer in der Vorzone *nicht* von der dort gerade vorhandenen *Konzentration* der divalenten Kationen abhängig. Es müßte sonst der flacher abfallende Kurvenast bei fortschreitender Gelbildung bis zum Plateau angehoben werden.

Für die Ordnung wird die *Geschwindigkeit* maßgeblich sein, mit der sich die *Konzentration der Gegenionen an der Gelbildungsfront ändert.* Je größer diese ist, desto schneller wird die Vorzone mit divalenten Kationen besetzt. Aus den Diffusionsgesetzen folgt, daß diese Geschwindigkeit bei gleichbleibender Ausgangskonzentration mit zunehmender Entfernung vom oberen Gelrand kleiner werden muß.

Die Existenz des Plateaus weist darauf hin, daß die Ordnung der Teilchen nur bis zu

einem Grenzwert gehen kann, der bei kleineren Besetzungsgeschwindigkeiten der Vorzone nicht mehr erreicht wird. Bei den anfänglichen hohen Besetzungsgeschwindigkeiten wird er aber auch nicht überschritten.

Es muß nun erörtert werden, auf welche Weise sich diese Folgerungen molekularkinetisch deuten lassen. Hierzu geben Trübungsmessungen einen Hinweis.

Bei vielen hochpolymeren Stoffen kann man die Trübung auf Mikroheterogenität durch das Nebeneinander von amorphen und kristallinen Bereichen im gleichen System zurückführen. Die Kristallite besitzen eine höhere Dichte und damit auch einen höheren Brechungsindex als die amorphen Anteile. Die Trübung verschwindet immer dann, wenn ein nahezu homogener Zustand erreicht wird. Deutlich beobachtet man dies beim Polyäthylen:

1. Erwärmt man einen trüben Polyäthylenstreifen, so wird er klar und optisch isotrop, beim Abkühlen aber wieder trüb und statistisch doppelbrechend.

2. Verstreckt man den trüben Streifen in der Kälte, so wird er ebenfalls klar, aber stärker doppelbrechend. Durch Erwärmen und darauf folgendes Abkühlen wird er wieder trübe.

In den Gelen aus Alginat kann man die Trübung auf den Unterschied der Brechungsindizes von Wasser und Alginat-Kristalliten zurückführen. Ungeordnete Fäden tragen nicht zur Trübung bei, weil ihre Dimensionen zu klein sind. Die Anwesenheit der Kristallite läßt sich durch folgende Versuche beweisen:

1. Die Trübung bleibt selbst bei langem, intensivem Waschen mit destilliertem Wasser erhalten. Sie rührt daher nicht von Verunreinigungen her.

2. Tauscht man Me^{++}-Ionen in steigendem Maße gegen Na^{+}-Ionen aus und läßt das Gel dann in Wasser quellen, so wird es glasklar, weil die Kristallite infolge steigender Hydratation der Alginatteilchen sich lösen.

3. Ersetzt man die Me^{++}-Ionen durch H-Ionen, so erhält man ein trübes, stark doppelbrechendes Alginsäuregel. Der Zusammenhalt wird nun in den noch vorhandenen Kristalliten und auch in den amorphen Bereichen durch H-Brücken verursacht. Sättigt man die polaren Gruppen durch Harnstoff ab, so gehen Doppelbrechung und Trübung stark zurück, weil die Kristallite zerfallen. Me^{++}-Alginatgele ohne H-Brücken dagegen bleiben in 40%igem Harnstoff unverändert.

Man wird daher nicht fehlgehen, in diesen verdünnten Systemen die Trübung als ein grobes Maß für die Kristallinität zu setzen[1]).

Die Trübung der Gele wurde in Abhängigkeit von der Entfernung vom oberen Gelrand durch Messung der Extinktion bei einer Wellenlänge von 366 mμ mit Hilfe des Photometers Eppendorf mit Quecksilberdampflampe bestimmt. Als Vergleichstrübung wurde die Extinktion an der Stelle größter Lichtdurchlässigkeit am unteren Rande des Ca-Alginatgels gleich Null gesetzt. Mit Hilfe eines Kreuztisches wurde das Gel in seiner Küvette vor dem Spalt der Lichtquelle meßbar verschoben.

In Abb. 5 sind die relativen Extinktionswerte gegen die Entfernung vom oberen Gelrand aufgetragen. Kurve 1 gilt für das gleiche Bleialginatgel wie in Abb. 2, Kurve 5 nach 10 Tagen Bildungszeit. Die zweite Kurve gibt die Werte eines mit 0,05 n Ca-nitrat entstandenen Ca-Alginatgels.

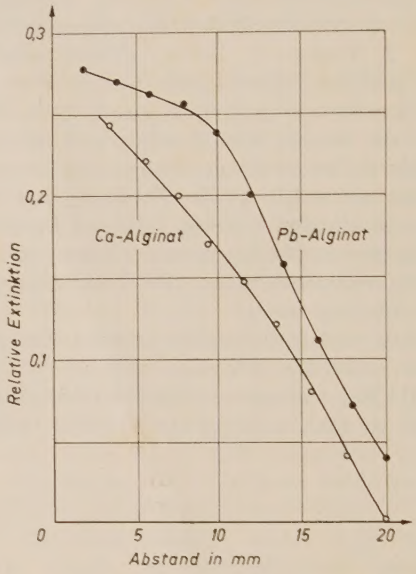


Abb. 5. Trübung in ionotropen Gelen von Calcium- und Bleialginat, links Gelseite, rechts Solseite

Die Kurven für die Trübung verlaufen nahezu gleich wie die der Doppelbrechung. Beim Blei bleiben die Werte zunächst annähernd konstant und fallen dann in der gleichen Entfernung vom oberen Gelrand ab wie die Gangunterschiede. Auch beim Ca-Alginat hat die Trübung den gleichen Verlauf wie die Doppelbrechung. Aus der Symbasie von Trübung und Doppelbrechung können wir schließen, daß die Gangunterschiede und damit auch der Ordnungsgrad der Gele in erster Linie durch die Zahl der kristallinen Bereiche pro Volumeneinheit gegeben ist. Diese Kristallite müssen weiterhin alle die gleiche Lage senkrecht zur Diffusionsrichtung des Elektrolyts haben; denn sonst müßte bei gleicher Trübung eine statistische Doppelbrechung auftreten, eine diffuse Aufhellung bei gekreuzten Nicols.

3. Diskussion

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Ordnung in Alginatfäden in ionotropen Gelen einen Kristallisationsvorgang darstellt. Der Grad der Kristallinität muß danach in erster

[1]) Sie hängt aber auch ab von der Größe der Kristallite.

Linie von der Geschwindigkeit abhängen, mit der die Alginatfäden in der Vorzone mit divalenten Kationen voll besetzt werden. Er kann bei hohen Besetzungsgeschwindigkeiten einen Grenzwert nicht überschreiten.

Wie läßt sich nun dieser eigenartigerweise von der Bildungsgeschwindigkeit der kristallisierbaren Substanz abhängige Kristallisationsvorgang der Alginate in den Gelen erklären und mit den Erfahrungen an polymeren Stoffen, insbesondere Polyelektrolyten, in Einklang bringen?

Man stellt sich gegenwärtig vor, daß beim Erstarren von Polymeren die oberhalb des Schmelzpunktes ungeordneten Ketten beim Abkühlen über Kristallkeime zu Kristalliten so lange heranwachsen, bis der Weg zu lang wird, den die restlichen Molekülteile zu den Gitterplätzen zurücklegen müssen. Die gebildeten Kristallite haben alle möglichen Lagen im Raum. Durch nachfolgendes mechanisches Strecken können sie ausgerichtet werden – Streckspinnen (14).

Ähnliche Lagen wie bei verstreckten Polymeren werden in den ionotropen Gelen gefunden. Ebenso wie die Kettenmoleküle in der Schmelze sind auch die Alginatteilchen im Sol zunächst regellos verteilt. Sie unterscheiden sich jedoch von den Teilchen in der Schmelze durch ihre starke Ladung und Hydratation. Wenn im Sol eine geordnete Kristallisation erfolgen soll, so müssen die Alginatfäden 1. schon vorher gebietsweise gestreckt und parallel geordnet und dann 2. partiell entladen und dehydratisiert werden.

Ordnendes Prinzip der frei beweglichen Teilchen wird das Diffusionsbestreben des Natriumalginats in Richtung auf das Gel sein. Diesem Bestreben wirkt die Gelgrenze als Membran entgegen. Gel und Vorzonengel sind nur für das kleine Kation Na, nicht aber für das große Anion Alginat durchlässig. Es entsteht ein Membranpotential, das Sol ist negativ geladen (13, 16). *Die negativen Alginatfäden ordnen sich parallel zur Gelgrenze und strecken sich infolge stärkerer Aufladung, weil ihre Na^+-Ionen durch die Membran Gel/Sol dissoziieren.*

Die nun eindringenden divalenten Gegenionen vernetzen die Teilchen zunächst an einzelnen Punkten miteinander zum glasklaren Gel der Vorzone. Hier machen sich parallelorientierte Teilchen noch nicht durch Doppelbrechung bemerkbar, weil sie noch zu stark hydratisiert sind. Die Vorzonengele werden aber mit Säure doppelbrechend, weil dann anstelle der geordneten Me^{++}-Alginatkristallite solche aus Alginsäure entstehen.

Die Vernetzungsstellen im Gel der Vorzone können wir wie die zufälligen Überlagerungen in der Schmelze eines Hochpolymeren als Kristallkeime betrachten. Von hier aus werden bei steigender Besetzung mit divalenten Ionen und damit zunehmender Entladung und Dehydratation immer mehr Teile von einzelnen Alginatmolekülen parallel orientiert und in Gitterplätzen einrasten. Das gleiche geschieht beim Säurebehandeln von Vorzonengelen.

Die Geschwindigkeit dieses Einrastens wird in erster Linie davon abhängen, wie schnell divalente Gegenionen nachgeliefert werden. Auf Grund unserer Vorstellungen über die Parallelorientierung der Alginatketten entlang der Grenzfläche Vorzone/Sol sollte unabhängig von der Entfernung der Gelgrenze vom oberen Rand auf engem Gebiet noch im Sol stets eine gleiche Konzentration Alginatteilchen ausgerichtet werden. Die Zahl der Kristallite pro Volumeneinheit und damit auch Trübung und Doppelbrechung werden dann in erster Näherung von der Zeit abhängen, in der die Vorzone völlig besetzt wird. Während dieser Zeit kann die Desorientierung durch thermische Bewegung der unvernetzten Molekülteile wirksam werden. Der Ordnungsgrad läßt sich zu den bisher untersuchten Faktoren wie Konzentration, Kettenlänge, Dissoziationsgrad, Art des Alginats und des Nebenions weiter als eine Funktion der Differenz zweier Diffusionsgeschwindigkeiten darstellen:

$$\Gamma\lambda(x) = f\left[\left(\frac{dc}{dt}\right)_x - \left(\frac{dr}{dt}\right)_x\right].$$

Hierin bedeuten $\Gamma\lambda(x)$ die Gangunterschiede, c die Konzentration der divalenten Gegenionen, r die der parallelgeordneten Alginatteilchen und x den Abstand vom oberen Gelrand.

In der Nähe des oberen Gelrandes erfolgt die Besetzung schnell. Daher bleiben dort alle Alginatfäden parallel orientiert – Plateau. Erfolgt die Vollbesetzung bei steigendem x langsamer, so bleibt in der Vorzone Zeit für Desorientierung – flacher Abfall.

Hiermit läßt sich auch die ionotrope Reihe der Kationen Pb > Cu > Cd > Ca deuten: Der Ionenaustausch von Na^+ gegen Me^{2+} ist ein Gleichgewicht nach

$$2\,Na \cdot Alg + Cu^{++} \rightleftharpoons Cu\,Alg_2 + 2\,Na^+ .$$

Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion nimmt in dieser Reihe um zwei Zehnerpotenzen ab (10). Die Besetzungsgeschwindigkeit muß also bei gleicher Entfernung vom oberen Gelrand und bei gleicher

Ausgangskonzentration der Elektrolyte in einem Ca-Alginatgel kleiner sein als in einem Pb-Alginatgel. In Gegenwart von Na^+-Ionen braucht man zur Vollbesetzung höhere Konzentrationen an Ca^{++} als an Pb^{++}. Dementsprechend gilt für die Richtwirkung der Kationen nicht die Reihe der Beweglichkeiten, wie es auf Grund der Diffusionsgesetze zu erwarten wäre, sondern die Reihe der Affinitäten. Die gleiche ionotrope Reihe wurde auch bei Quellungsversuchen von Cu-Vorzonengelen in sehr verdünnten Nitratlösungen von Ca, Cd, Cu und Pb gefunden (13, 17).

Außerdem nimmt mit der Affinität die dehydratisierende Wirkung der Gegenionen zu. Pb-Alginat ist stärker dehydratisiert als Ca-Alginat. Die vom Pb-Alginat zum Ca-Alginat zunehmende Dicke der Hydrathülle wird ebenfalls die Kristallisation behindern. In ähnlicher Weise wirken auch Kettenverzweigungen bei der Arabinsäure hemmend.

Damit hängt unter den in dieser Arbeit vereinfachten Versuchsbedingungen der Ordnungsgrad in den ionotropen Gelen von der Größe des Ionenstroms durch die Grenzfläche Gel/Sol und von der Affinität der gelbildenden Gegenionen zum Alginat ab. Ähnliches wurde für die Bildung von Kapillaren in ionotropen Gelen bei höheren Ausgangskonzentrationen des Elektrolyten gefunden (15).

Wie die Kapillarenbildungen, so kann man auch den Ordnungsgrad unter folgenden Versuchsbedingungen herabsetzen: Salzzusatz zum Sol, p_H- und DK-Änderungen im Sol sowie thermischer Abbau des Alginats. Die Wirkung dieser vier Veränderungen läßt sich durch ihren Einfluß entweder auf das Ionenaustauschgleichgewicht oder auf die Gestalt der Polyelektrolytteilchen vor der Gelbildung erklären.

Zusammenfassung

1. Die Vorgänge bei der Bildung ionotroper Alginatgele wurden untersucht. Hierzu wurde der Verlauf von Doppelbrechung und Trübung gemessen.

2. Die Doppelbrechung ist in einer ersten Näherung ein Maß für den Ordnungsgrad. Dabei sind 5 Parameter wichtig: Formdoppelbrechung, Eigendoppelbrechung, Hydratation, Parallelordnung und Kristallinität. Die ersten 3 Größen lassen sich konstant halten, wenn man in allen Me^{++}-Alginatgelen die Kationen gegen H-Ionen austauscht. Dann wird stets der Ordnungsgrad der gleichen chemischen Substanz, Alginsäure, verglichen.

3. Der allgemeine Verlauf der Doppelbrechung zerfällt in 4 Gebiete: a) Randstörungen, b) Plateau der ionenspezifischen Gangunterschiede, c) flacher Abstieg und d) steiler Abfall zum Sol hin.

4. Die Trübung zeigt etwa den gleichen Verlauf wie die Doppelbrechung. Sie kann mit Einschränkung als Maß für die Zahl der kristallinen Bereiche in der Volumeneinheit gelten.

5. Doppelbrechung und Trübung hängen an jedem Ort des Gels davon ab, wie schnell das Vorstadium des ionotropen Gels durchlaufen wird – die Vorzone.

6. Ordnungsmechanismus ist eine Kristallisation wie bei anderen Polymeren, der eine Parallelordnung der Alginatfäden an der Grenze Vorzone/Sol voraufgeht. Durch Membranpotential werden die Kristallite senkrecht zum Ionenstrom geordnet.

7. Wird die Vorzone zu langsam besetzt, so macht sich die thermische Bewegung der unvernetzten Fadenteile als desorientierender Vorgang bemerkbar. Damit nimmt die Kristallinität ab.

8. Änderungen der Bedingungen wirken entweder auf das Ionengleichgewicht oder auf die Gestalt und Hydratation des Polyions bei der Gelbildung.

Schrifttum

1) *Thiele, H.*, Naturwiss. **34**, 123 (1947).

2) *Thiele, H.*, Z. Naturforschg. **3b**, 7 (1948).

3) *Thiele, H.* und *H. Micke*, Kolloid-Z. **111**, 73 (1948).

4) *Thiele, H.* und *G. Andersen*, Kolloid-Z. **140**, 76 (1955); **142**, 5 (1955); **143**, 21 (1955).

5) *Thiele, H.* und *G. Andersen*, Z. Naturforschg. **10b**, 677 (1955).

6) *Thiele, H.* und *L. Langmaack*, Z. Naturforschg. **12b**, 14 (1957).

7) *Hirst, E. L., J. K. N. Jones* und *W. Jones*, J. Chem. Soc. **1939**, 1880.

8) *Fischer, F. G.* und *H. Dörfel*, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **302**, 186 (1955).

9) *Thiele, H.* und *H. Affeldt*, Kolloid-Z. **156**, 14 (1958).

10) *Thiele, H.* und *E. Schacht*, Z. phys. Chem. **208**, 42 (1958).

11) *Sterling, C.*, Biochim. Biophys. Acta **26**, 186 (1957).

12) *Thiele, H.* und *E. Schacht*, Kolloid-Z. **161**, 120 (1958).

13) Dissertation *E. Schacht* (Kiel 1958).

14) *Bunn, C. W.*, in: Fasern aus synthetischen Polymeren (Stuttgart 1956).

15) *Thiele, H.* und *K. Hallich*, Z. Naturforschg. **13b**, 580 (1958); Kolloid-Z. **151**, 1 (1957).

16) *Thiele, H.* und *E. Schacht*, erscheint demnächst.

17) *Thiele, H.* und *E. Schacht*, erscheint demnächst.

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf

Zur Gültigkeit der *Traube*schen Regel bei nichtionogenen grenzflächenaktiven Stoffen

Von H. Lange

Mit 2 Abbildungen in 4 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 26. Januar 1959)

Es ist seit langem bekannt, daß bei einer homologen Reihe von Paraffinkettensalzen, wie zum Beispiel Seifen oder Natriumalkylsulfaten, die Oberflächenaktivität in wäßrigen Lösungen mit zunehmender Länge der Paraffinkette regelmäßig ansteigt. Dieser Anstieg äußert sich darin, daß die Konzentration, bei welcher eine bestimmte Erniedrigung der Oberflächenspannung gegenüber der des reinen Wassers erreicht wird, von Glied zu Glied der homologen Reihe um einen bestimmten Faktor abnimmt. Qualitativ entspricht dieses Verhalten der Regel von *Traube*, wenn auch der Faktor bei Paraffinkettensalzen kleiner als der *Traube*sche Faktor 3 und im allgemeinen nicht konstant ist.

Die Erwartung liegt nahe, daß eine gleichartige Abhängigkeit der Oberflächenaktivität von der Länge der Paraffinkette auch bei nichtionogenen Verbindungen, wie zum Beispiel den Alkylpolyglykoläthern $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mH$, vorliegt. Die folgenden experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch, daß dies nur teilweise zutrifft.

Die Untersuchungen wurden mit Addukten von Äthylenoxyd (*ÄO*) an reine normale primäre Alkohole durchgeführt. Die angegebene Zahl der *ÄO*-Gruppen pro Molekül ist jedoch bei jedem Präparat nur ein Durchschnittswert. Ihre Verteilung auf die Einzelmoleküle ist statistisch. Die Darstellung von Präparaten mit einheitlicher Zahl der *ÄO*-Gruppen ist bei längeren Ketten präparativ äußerst schwierig.

Da die *Traube*sche Regel sich auf homologe Reihen mit gleichbleibender hydrophiler Gruppe bezieht, ist es an sich am sinnvollsten, für die vorliegende Untersuchung solche Reihen zu nehmen, bei denen die Zahl n der C-Atome in der Paraffinkette unter Konstanthaltung der Zahl m der *ÄO*-Gruppen geändert wird. Zur Ergänzung wurde jedoch auch eine Reihe hinzugenommen, bei welcher das Verhältnis $m:n$ möglichst konstant gehalten wurde.

Die Oberflächenspannungen wurden nach der Methode des Maximaldrucks in Luftblasen bei 25 °C gemessen. Der Druck wurde bei jeder Messung erst abgelesen, wenn 5 min nach dem Entweichen der letzten Blase keine neue mehr zur Entwicklung kam. Trotz dieser Wartezeit stellen die erhaltenen Werte wegen der langanhaltenden zeitlichen Änderungen bei stark verdünnten Lösungen nicht in allen Fällen exakt statische Werte für die Oberflächenspannung dar.

Abb. 1 zeigt die Oberflächenspannung als Funktion des Logarithmus der Konzentration für eine Reihe mit annähernd konstantem m. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Ergebnisse auf zwei Diagramme verteilt, von denen das eine – Abb. 1a – die

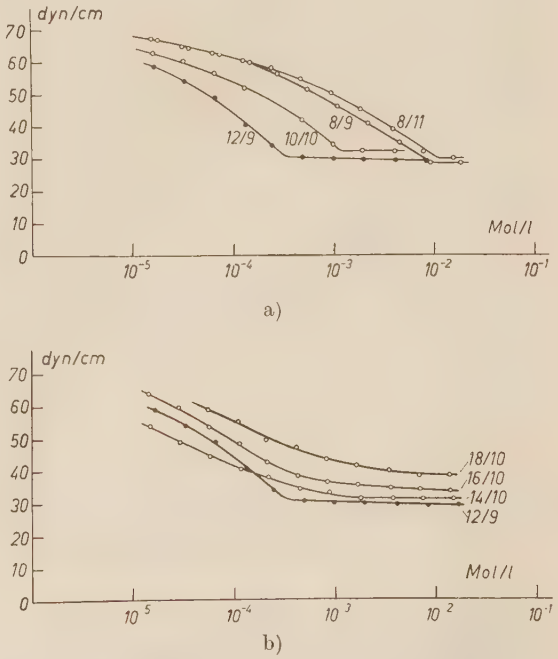


Abb. 1. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Alkylpolyglykoläthern mit n C-Atomen in der Alkylkette und m Äthylenoxydgruppen. Homologe Reihe mit annähernd konstantem m. Zur Bezeichnung der einzelnen Homologen: die Zahl vor dem schrägen Strich bedeutet n, die Zahl hinter dem Strich m

Kurven für $n = 8$ bis $n = 12$ enthält, das andere – Abb. 1b – für $n = 12$ bis $n = 18$. Wie man aus Abb. 1a erkennt, verschieben sich die Kurven von $n = 8$ bis $n = 12$ im Sinne der *Traube*schen Regel mit zunehmendem n nach kleineren Konzentrationen. Bei weiterer Erhöhung von n – vgl. Abb. 1b – ist diese Regel nicht mehr erfüllt. Die Kurven für $n = 12$ und $n = 14$ schneiden sich. Von $n = 14$ an verschieben sich die Kurven entgegengesetzt zu der von der *Traube*schen Regel geforderten Richtung. Die bei größeren Konzentrationen erreichten Minimalwerte der Oberflächenspannung nehmen mit steigendem n zu. Außerdem ändert sich von $n = 14$ ab der allgemeine Charakter der Kurven. Der für stark oberflächenaktive Stoffe typische plötzliche Übergang von einem mit zunehmender Steilheit abfallenden Kurventeil in einen fast horizontalen Ast ist von $n = 14$ ab weitgehend verwischt. Diese Erscheinung ist auch aus den Kurven von *Cohen* (2) zu erkennen.

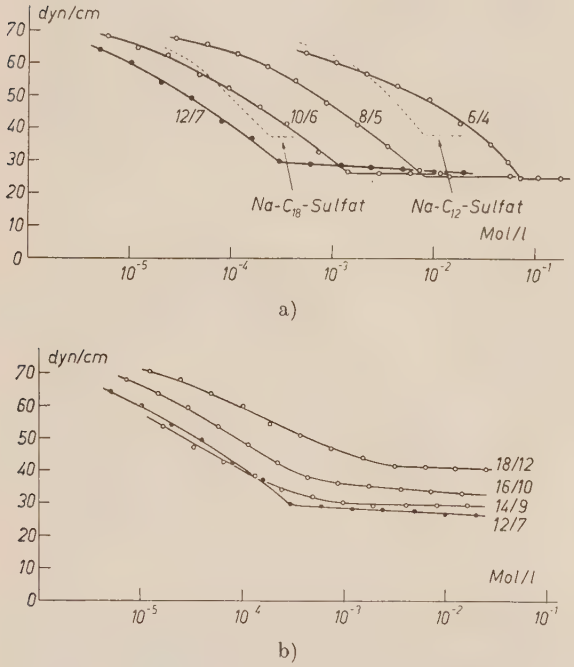


Abb. 2. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Alkylpolyglykoläthern in einer homologen Reihe mit annähernd konstantem Verhältnis $m:n$

Abb. 2 zeigt das Ergebnis für eine Reihe, bei welcher das Verhältnis $m:n$ annähernd konstant ist. Der allgemeine Gang der Kurven mit zunehmendem n ist der gleiche wie bei konstantem m. Es sei erwähnt, daß eine Andeutung für die Umkehr der *Traube*schen Regel bei ungefähr konstantem $m:n$ auch aus den Messungen von *Baldacci* (1) entnommen werden kann.

In Abb. 2a sind zum Vergleich die Kurven für Natriumdodecylsulfat und -oktadecylsulfat mit eingezeichnet. Es zeigt sich, daß man mit *ÄO*-Addukten schon bei viel kürzeren Paraffinketten eine gute Oberflächenaktivität erreicht als mit den Natriumalkylsulfaten. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei den *ÄO*-Addukten – im Gegensatz zu den ionogenen oberflächenaktiven Verbindungen – die Adsorption an der Oberfläche nicht elektrostatisch behindert wird.

Eine vollständige und gesicherte Erklärung für die Umkehr der *Traube*schen Regel von $n = 14$ ab kann noch nicht gegeben werden. Aus dem allmählichen Übergang von dem abfallenden in den annähernd horizontalen Kurventeil bei $n \geq 14$ ist offenbar zu schließen, daß hier keine bestimmte kritische Mizellbildungskonzentration besteht. Es ist denkbar, daß die Mizellbildung in diesen Fällen durch eine schon bei sehr kleinen Konzentrationen beginnende Bildung zunächst kleiner und mit zunehmender Konzentration größer werdender Assoziate vorbereitet wird. Die Abnahme der Oberflächenaktivität oberhalb $n = 14$ könnte vielleicht so zu erklären sein, daß durch die Bildung von Assoziaten das Energiegefälle des gelösten Stoffes zwischen dem Innern der Lösung und der Oberfläche, welches für die Oberflächenaktivität maßgebend ist, vermindert wird.

Die Tatsache, daß der allgemeine Gang der Oberflächenspannungskurven mit zunehmendem n unabhängig davon ist, ob m oder $m:n$ konstant gehalten wird, deutet darauf hin, daß die Oberflächenaktivität überwiegend durch die Größe der hydrophoben Kette und nur in geringem Maße durch die Größe der hydrophilen Gruppe bestimmt wird. Das dürfte daran liegen, daß die Adsorptionsenergie der langkettigen Moleküle an der Grenzfläche Wasser-Luft vorwiegend durch den Übergang der hydrophoben Gruppe aus dem Innern der Lösung an die Oberfläche geliefert wird, während die hydrophile Gruppe, die ja auch im adsorbierten Zustand im wesentlichen von Wasser umgeben bleibt, die Adsorptionsenergie nur geringfügig beeinflußt. Wegen des geringfügigen Einflusses der Größe der hydrophilen Gruppe auf die Oberflächenaktivität ist auch anzunehmen, daß die statistische Verteilung der Zahl der *ÄO*-Gruppen auf die Einzelmoleküle keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis hat.

Meiner Mitarbeiterin Fräulein *Margarete Rumpel* danke ich für die sorgfältige Ausführung der Messungen.

Zusammenfassung

Die Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Polyglykoläthern $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mH$ wurde als Funktion der Konzentration gemessen. In einer homologen Reihe mit steigendem n bei konstantem m nimmt die Oberflächenaktivität bis zu $n = 12$ regelmäßig zu. Die Kurven für $n = 12$ und $n = 14$ überschneiden sich. Von $n = 14$ ab wird die Oberflächenaktivität mit steigendem n wieder kleiner, im Gegensatz zu der *Traube*schen Regel. Gleichzeitig verschwindet von $n = 14$ ab der sonst vorhandene scharfe Knick bei der kritischen Mizellbildungskonzentration. Bei einer Reihe, in welcher das Verhältnis $m:n$ konstant ist, verschieben sich die Oberflächenspannungskurven mit steigendem n in gleicher Weise wie bei der Reihe mit konstantem m.

Schrifttum

1) *Baldacci, R.*, Ann. Chimica **40**, 358 (1950).
2) *Cohen, M.*, Mém. Serv. chim. Etat **36**, 93 (1951).

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Firma Böhme Fettchemie GmbH, Düsseldorf

Über die Adsorption und Desorption von Ruß an Baumwolle, Wolle und Perlon in Tetrachloräthylen (I)

Von Hans Wedell

Mit 3 Abbildungen in 12 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 19. Dezember 1958)

Beim Waschen von Textilien in wäßrigem Milieu kommt den Adsorptions- und Desorptionsvorgängen eine besondere Bedeutung zu. Das gleiche gilt für die Reinigung in organischen Lösungsmitteln. Die Entfernung von fettigem Schmutz bedarf bei der Chemischreinigung keiner näheren Erläuterung, während die Beseitigung des Pigmentschmutzes ebenso wie die Beseitigung wasserlöslicher Flecken komplizierte Abläufe darstellen. Hinsichtlich des Pigmentschmutzes ist zu unterscheiden zwischen solchen Partikeln, die mit öligen Verunreinigungen an der Faser kleben, und solchen Teilchen, die ohne fettigen Kitt an der Faser haften oder im Laufe des Reinigungsprozesses auf die Faser aufziehen. Um ein Bild von den zeitlichen Abläufen und den Gleichgewichten der Desorption und Adsorption in nichtwäßrigen Reinigungsflotten zu gewinnen, ist es nötig, solche Systeme zu betrachten, in denen möglichst nur ein Faktor variiert und alle anderen Größen konstant gehalten werden.

Der *Waschvorgang im wäßrigen Medium* ist durch verschiedene neuere Arbeiten (1) einer Klärung näher gebracht worden.

Für die *Chemischreinigung* sind die einzelnen Partialvorgänge noch wenig durchleuchtet. *Wagg* (2) berichtete über die Abhängigkeit der Anschmutzbarkeit von Wolle in Trichloräthylen und Schwerbenzin von der Feuchtigkeit und von verschiedenen Waschmittelzusätzen. *Martin* und *Fulton* (3) haben in dem kürzlich erschienenen Buch „Drycleaning" einen beachtlichen Beitrag zu diesem Thema geleistet und auf die Fülle der noch ungelösten Probleme hingewiesen. Es ist z. B. weitgehend ungeklärt, in welcher Weise sich die Grenzflächenpotentiale der Fasern und Pigmentteilchen auf die Adsorption und Desorption in Chlorkohlenwasserstoffen und Benzin auswirken und wie diese Vorgänge durch Feuchtigkeit und grenzflächenaktive Substanzen beeinflußt werden.

Über die Kinetik der Adsorption und Desorption von Ruß an Baumwolle in wäßrigen Bädern hat kürzlich *Strauss* (4) berichtet. *Strauss* stellte Gleichgewichte zwischen den Rußkonzentrationen auf den Oberflächen von Baumwollgeweben und den mit diesen Oberflächen in Berührung stehenden Flotten fest. Diese Gleichgewichte hängen von der Rußkonzentration im Bad, der Temperatur, der Zeit und von anderen Faktoren ab.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der *Adsorption und Desorption von Ruß in Tetrachloräthylen*. Der als Modell verwendete Ruß hat die Handelsbezeichnung Degussa 100. Als Textilien dienten Gewebe aus Wolle, Baumwolle und Perlon. Die bei *Strauss* angewandte Methode zur Errechnung der Ruß-Oberflächenkonzentration auf Baumwolle aus dem Reflexionsvermögen wurde von uns einheitlich auch für die Gewebe aus Wolle und Perlon benutzt. Außer dem Einfluß der Faserart wurde der Einfluß der Feuchtigkeit in dem System sowie der Art und Menge zugesetzter grenzflächenaktiver Substanzen verfolgt, weil diese Faktoren nach den heute vorliegenden praktischen Erfahrungen von entscheidendem Einfluß auf das Endergebnis der Chemischreinigung sind.

Experimentelle Ergebnisse

Die Versuchsdurchführung folgte weitgehend der von *Strauss* angegebenen Methode. Zur Bestimmung der Rußoberflächenkonzentration wurde das Reflexionsvermögen der Gewebeabschnitte gemessen. Die Gefäße des Launderometers enthielten bei allen Versuchen gleichmäßig 20 Stahlkugeln. Bei der Einstellung der relativen Feuchtigkeit des Systems wurde so vorgegan-

gen, daß die zu behandelnden Stoffmuster wenigstens drei Tage lang vor der Versuchsdurchführung bei der betreffenden rel. Luftfeuchtigkeit lagerten. Die rel. Luftfeuchtigkeit über den Reinigungsbädern wurde ebenfalls auf das jeweilige Maß einreguliert.

1. Adsorption

Bei den Adsorptionsversuchen wurden drei weiße Stoffproben aus verschiedenen Fasermaterialien (Größe 11 × 18 cm) gemeinsam in einem Launderometer-Glaszylinder behandelt. Die Flotten enthielten je Liter Tetrachloräthylen 0,1 g Ruß und 1 g Äthanolamindodecylbenzolsulfonat. Ohne Zusatz an grenzflächenaktiver Substanz ließen sich nur schlecht reproduzierbare Ergebnisse erzielen, da der Ruß teilweise ausflockte und die Gewebe sehr ungleichmäßig schwärzte.

a) Einfluß der relativen Feuchtigkeit auf das Adsorptionsvermögen

Die Kurvenzüge stützen sich auf die Durchschnittswerte von je drei Meßreihen.

Aus dem Verlauf der Kurven ist erkennbar, daß ähnlich wie im wäßrigen Milieu die Ruß-Oberflächenkonzentration c mit der Zeit zunächst schnell zunimmt, dann aber einem konstanten Wert c_∞ zustrebt. Dieser Wert c_∞ hängt sowohl von der Rußkonzentration in der Flotte als auch von der Feuchtigkeit im System ab.

Während der Feuchtigkeitsgehalt des für Adsorptionsversuche im wäßrigen Milieu bestimmten Textilmaterials naturgemäß bedeutungslos ist, beeinflussen die im System befindlichen Wassermengen den Adsorptionsverlauf im organischen Lösungsmittel recht erheblich. Im allgemeinen nimmt das Adsorptionsvermögen der Textilien für Ruß mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt ab. Sehr ausgeprägt ist dieses Verhalten bei Wolle. Baumwolle bildet eine Ausnahme, da ein Maximum der Adsorptionsfähigkeit bei einer relativen Feuchtigkeit von 65% vorzuliegen scheint. Auf welche Ursachen diese Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens vom Wassergehalt der Gewebe zurückzuführen ist, läßt sich zunächst nur vermuten. Zweifellos spielt das Quellvermögen der Fasern und die Blockierung aktiver Zentren durch das Wasser eine Rolle. Durch Variation der zu adsorbierenden Partikel soll in späteren Versuchen Klarheit geschaffen werden.

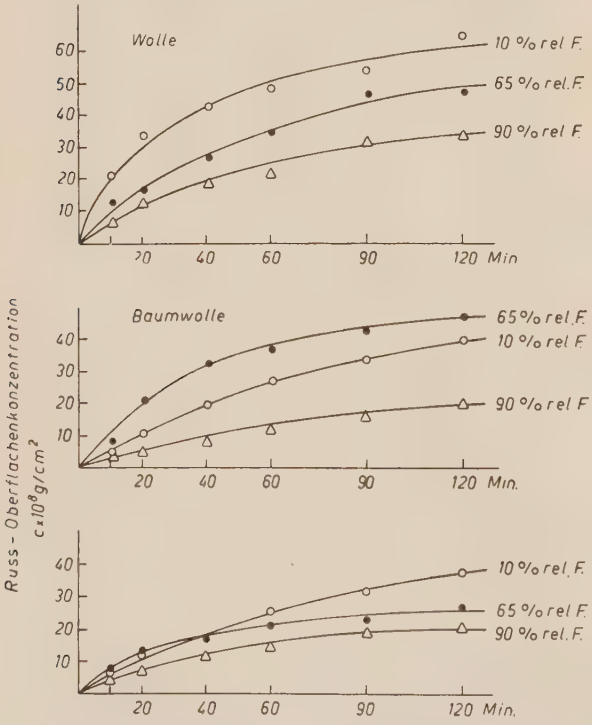


Abb. 1. Ruß-Adsorption an Wolle, Baumwolle und Perlon in Tetrachloräthylen bei 25°C, bei verschiedener Feuchtigkeit in Gegenwart von 1 g/l Äthanolamindodecylbenzolsulfonat

b) Einfluß verschiedener grenzflächenaktiver Zusätze auf das Adsorptionsvermögen

Aus den Kurven der Abb. 1 kann entnommen werden, daß nach etwa zweistündiger Versuchsdauer bei 65% relativer Luftfeuchtigkeit annähernd der Endwert c_∞ erreicht wird. Es erhebt sich nun die Frage, inwieweit Zusätze von grenzflächenaktiven Substanzen das Adsorptionsvermögen der drei Faserarten gegenüber Ruß in Tetrachloräthylen erhöhen oder erniedrigen. Die Zahlen der Tabelle 1 geben hierüber Aufschluß.

Es ist erkennbar, daß das Adsorptionsvermögen der Fasern recht erheblich und sehr unterschiedlich von Art und Menge der im System vorhandenen grenzflächenaktiven Körper beeinflußt wird. Bei Steigerung des Zusatzes der anionaktiven Substanzen von 1 g/l auf 5 g/l tritt eine deutliche Verminderung des Adsorptionsvermögens der Textilien ein. Dieser Befund stimmt mit den praktischen Erfahrungen in der Chemischreinigung überein. Das verwendete nichtionogene Produkt führte dagegen auch bei 5 und 10 g/l zu einer erheblich höheren Rußanreicherung auf der Oberfläche der Textilien als die anionaktiven Substanzen.

2. Desorption

Für die Desorptionsversuche wurden Abschnitte von Woll-, Baumwoll- und Perlongewebe einige Minuten durch ein Bad gezogen, das zwei Gramm Ruß je Liter Tetrachlorkohlenstoff und 1 g/l Äthanolamindodecylbenzolsulfonat enthielt, dann abgequetscht, getrocknet und bei 65% bzw. 90% rel. Luftfeuchtigkeit einige Tage gelagert. Es erwies sich hierbei als recht schwierig, die Gewebestreifen annähernd gleichmäßig anzuschmutzen.

Tabelle 1

Abhängigkeit der Ruß-Adsorption von der Faserart und von der Gegenwart verschiedener grenzflächenaktiver Substanzen

Rußkonzentration im Bad: 0,1 g/l rel. Luftfeuchtigkeit: 65% Behandlungszeit: 2 Stunden

Grenzflächenaktive Substanz	Art der grenzflächenaktiven Substanz	Konzentration g/l	Ruß-Oberflächenkonzentration nach zweistündiger Adsorption $c \times 10^8$ g/cm² Wolle	Baumwolle	Perlon
Triäthanolamin-Oleat	anionaktiv	1	114	75	251
		5	50	28	21
		10	58	36	14
Äthanolamin-dodecylbenzol-sulfonat	anionaktiv	1	48	46	27
		5	31	28	15
		10	33	28	6
Additionsprodukt aus techn. Oleyl-alkohol und 5 Mol Äthylenoxyd	nichtionogen	1	86	234	68
		5	91	165	78
		10	81	120	73

a) Einfluß der relativen Feuchtigkeit auf das Desorptionsvermögen

Die vorberußten Proben wurden im Launderometer mit Tetrachloräthylen behandelt, das für die Desorption wieder 1 g/l Äthanolamindodecylbenzolsulfonat enthielt.

Aus den in Abb. 2 dargestellten Kurven geht hervor, daß der Wassergehalt der Fasern die Desorption des Rußes im Gegensatz zur Adsorption (Abb. 1) kaum beeinflußt. Die Desorptionskurven decken sich beinahe und laufen auf einen Endwert zu, der in etwa 60 Minuten erreicht wird.

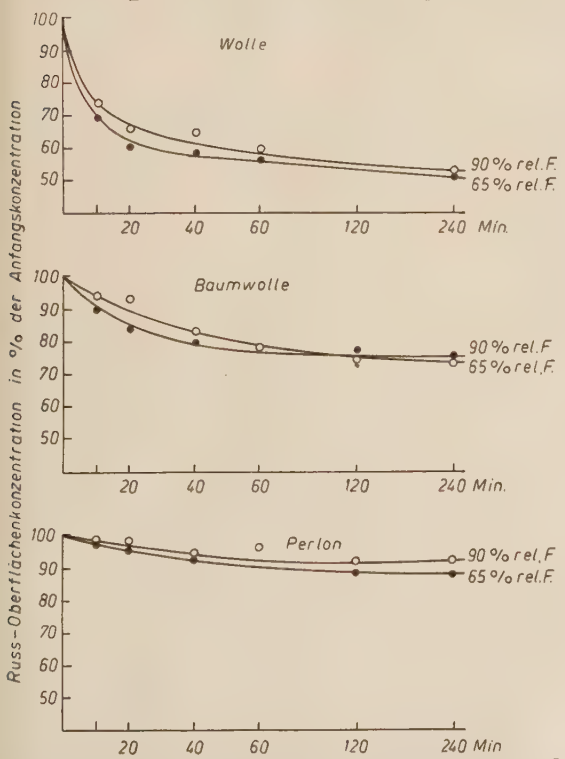


Abb. 2. Ruß-Desorption an Baumwolle, Wolle und Perlon in Tetrachloräthylen bei 25°C, bei verschiedener Feuchtigkeit in Gegenwart von 1 g/l Äthanolamindodecylbenzolsulfonat

Fulton und Mitarb. (5) gelangten zu einem ähnlichen Ergebnis, als sie berußte Gewebeabschnitte aus Acetatseide mit Lösungen einer grenzflächenaktiven Substanz in Benzin reinigten. Diese amerikanischen Autoren fanden eine deutliche Verbesserung des Reinigungseffektes durch Erhöhung der Konzentration an waschaktiver Substanz von 7,5 Gramm auf 40 Gramm je Liter Benzin, während Änderungen des Wassergehalts der Lösungen ohne Einfluß blieben.

b) Einfluß größerer Wasserzusätze auf das Desorptionsvermögen

Selbst kräftige Steigerungen des Wassergehalts der Reinigungsbäder beeinflußten die Desorption und die Verteilung des Rußes nur unwesentlich, wie sich aus Versuchen mit Triäthanolamin-Oleat enthaltendem Tetrachloräthylen ergab (Tab. 2). Für diese Versuche dienten vorberußte Läppchen, die bei 30% rel. Luftfeuchtigkeit gelagert waren.

Tabelle 2

Abhängigkeit der Ruß-Desorption von der Faserart und vom Wassergehalt der Tetrachloräthylenbäder

Flottentemperatur: 25°C Behandlungszeit: 2 Stunden

Grenzflächenaktive Substanz 10 g/l	Wasserzusatz zur Flotte g/l	Ruß-Oberflächenkonzentration nach zweistündiger Desorption in Prozenten der Anfangskonzentration Wolle	Baumwolle	Perlon
Triäthanolamin-Oleat	0	95	87	120
	1	94	90	108
	2	94	82	102
	8	105	96	103

c) *Einfluß verschiedener grenzflächenaktiver Zusätze auf das Desorptionsvermögen*

Im Tetrachloräthylen gelöste waschaktive Substanzen beeinflussen in hohem Maße den Verteilungsgrad des Rußes zwischen den verschiedenen Faserarten, wenn diese gemeinsam in einer Trommel einem Desorptionsprozeß unterzogen werden. Die Prozentzahlen der Tabelle 3 beziehen sich auf die Rußmengen, die bei zweistündiger gemeinsamer Behandlung der drei rußhaltigen Gewebearten mit Tetrachloräthylen nicht desorbiert wurden, sondern auf dem Gewebe verblieben. Die relative Feuchtigkeit, bei der die Gewebe vorher gelagert waren, betrug 65%. Die über die Zahl 100 hinausgehenden Prozentzahlen erklärten sich daraus, daß ein Teil des von einer Gewebeart desorbierten Rußes unter dem Einfluß der grenzflächenaktiven Substanzen von einer anderen Gewebeart adsorbiert worden ist.

Tabelle 3

Abhängigkeit der Ruß-Desorption in Tetrachloräthylenbädern von Art der Fasern sowie von Art und Menge der zugesetzten grenzflächenaktiven Substanz
Rel. Luftfeuchtigkeit: 65% Flottentemperatur: 25° C
Behandlungszeit: 2 Stunden

Grenzflächenaktive Substanz	Konzentration g/l	Ruß-Oberflächenkonzentration nach zweistündiger Desorption in Prozenten der Anfangskonzentration Wolle	Baumwolle	Perlon
Triäthanolamin-Oleat	1	97	120	168
	10	87	70	98
Äthanolamindodecylbenzolsulfonat	1	64	96	87
	10	30	93	19
Additionsprodukt aus techn. Oleylalkohol und 5 Mol Äthylenoxyd	1	77	131	112
	10	71	129	160

Es ist bemerkenswert, daß bereits mit geringen Mengen waschaktiver Zusätze erhebliche Verschiebungen in der Rußverteilung erreicht werden, daß die Ergebnisse aber je nach Art der grenzflächenaktiven Substanz und der Faser ganz verschieden sind. Diese Beobachtung entspricht den praktischen Erfahrungen, nach denen erst durch Mischung geeigneter grenzflächenaktiver Stoffe Hilfsmittel mit optimaler Reinigungswirkung erhalten werden.

3. *Gleichzeitige Adsorption und Desorption*

Je eine saubere und eine berußte Stoffprobe aus gleichem Fasermaterial wurden in einen Glastopf des Launderometers gelegt. Das Tetrachloräthylenbad hatte eine Temperatur von 25° C, die relative Feuchtigkeit im System betrug 65%. Die von der vorberußten Probe desorbierten Rußteilchen zogen z. T. auf das saubere Läppchen auf. Die Konzentration an Äthanolamindodecylbenzolsulfonat war bei der ersten Versuchsreihe 2 g/l, bei der zweiten 10 g/l. Die einzelnen Meßwerte streuten nicht unerheblich.

In Abb. 3 sind die Mittelwerte aus 4 Versuchsreihen eingetragen.

Bei allen so behandelten Gewebepaaren nimmt die Ruß-Oberflächenkonzentration der vorberußten Probe mit der Zeit ab, die der sauberen Probe zu. Der Kurvenverlauf deutet darauf hin, daß sich nach genügend langer Zeit eine gleichmäßige Rußkonzentration der beiden gemeinsam behandelten Proben einstellt.

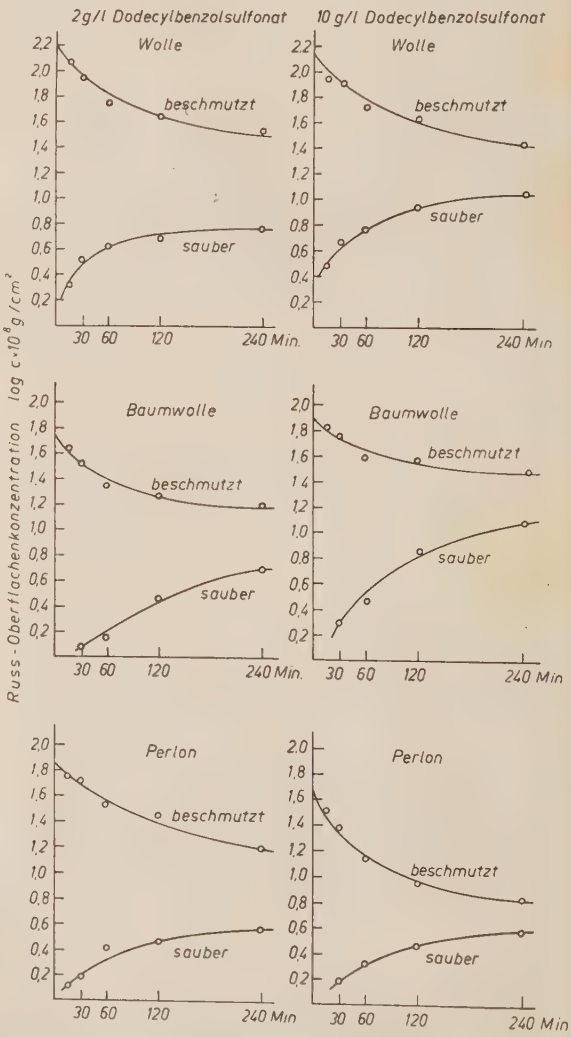


Abb. 3. Gleichzeitige Adsorption und Desorption von Wolle, Baumwolle und Perlon bei 65% rel. Feuchte in Gegenwart von 2 g/l und 10 g/l Äthanolamindodecylbenzolsulfonat

Wenn man den Gehalt an Äthanolamindodecylbenzolsulfonat steigert, erhöht sich die Geschwindigkeit dieser beiden Vorgänge, gleichzeitig verschiebt sich das Endgleichgewicht im System. Die Kurvenzüge der Abb. 3 zeigen außerdem, daß z. B. bei Baumwolle durch erhöhten Zusatz an Dodecylbenzolsulfonat eine höhere Rußkonzentration im Endgleichgewicht resultiert. Dies ist aus der Praxis bekannt. Man weiß, daß die einzelnen Waschrohstoffe und ihre Gemische bei einer bestimmten Konzentration maximale Wirksamkeit zeigen, und daß bei Überschreitung dieser Konzentration der Reinigungseffekt wieder abnimmt.

Aus den geschilderten Ergebnissen geht hervor, daß die Verhältnisse bei der Adsorption und Desorption von Ruß in Tetrachloräthylen noch komplizierter sind als im wäßrigen Medium, da als neuer und sehr wesentlicher Faktor die Feuchtigkeit der Textilien und Flotten in Erscheinung tritt. Bevor eine theoretische Deutung der experimentellen Ergebnisse versucht werden kann, sind daher weitere Untersuchungen erforderlich.

Zusammenfassung

Es wurde die Adsorption und Desorption von Ruß für verschiedene Fasern in Tetrachloräthylen untersucht:

1. Während das Adsorptionsvermögen von Wolle, Baumwolle und Perlon vom Feuchtigkeitsgehalt des Systems abhängt, wird die Desorption unter gleichen Bedingungen von der Feuchtigkeit wenig beeinflußt.

2. Adsorptions- und Desorptionsvermögen der einzelnen Fasern werden in beträchtlichem, aber sehr unterschiedlichem Ausmaß von Art und Menge zugesetzter grenzflächenaktiver Substanzen mitbestimmt.

3. Bei gemeinsamer Behandlung sauberer und berußter Gewebeabschnitte im Launderometer streben Desorption und Adsorption mit der Zeit einem Endgleichgewicht zu. Die Geschwindigkeit der beiden Vorgänge sowie die Endkonzentration selbst hängen von Faserart sowie Art und Menge der zugesetzten grenzflächenaktiven Substanz ab.

Schrifttum

1) Übersicht bei *Kling, W.*, Z. Elektrochem. **59**, 260 (1955).

2) *Wagg, R. E.*, J. Text. Inst. **43**, T 331 (1952).

3) *Martin, A. R.* und *G. P. Fulton*, Drycleaning Technology and Theory (New York 1958).

4) *Strauss, W.*, Kolloid-Z. **150**, 134 (1957) und **158**, 30 (1958).

5) *Fulton, G. P.* und *A. C. Lloyd*, Natl. Inst. Cleaning and Dyeing, Bulletin **1952**, T-296.

From the Chemistry Department, Lucknow-University (India)

A Study of Conductivity of the Systems: Water-0.2N Sodium Salts of Fatty Acids and Butanol-1 in Presence of Free Acids and Alkali. Part III

By A. N. Bose and K. N. Mehrotra

With 7 tables

(Received September 17, 1958)

Introduction

In Part I and II of the communication (1) the specific conductivity of the system: "Water-0.2N sodium salts of fatty acids and butanol-1 in presence of free acids" has been studied. In the present work the effect of sodium hydroxide on the specific conductivity of aqueous solutions of sodium salts of caprylic, capric, lauric, myristic, palmitic, stearic and oleic acids in presence of different concentrations of butanol-1 has been studied.

Experimental

All the chemicals have been purified and the solutions have been prepared by the methods described in the previous communications (2 and 3). The conductivity of the solutions has been measured at 35.0°C by the method used by *Bose* (4) and the results are given in tables 1 to 7.

Results and Discussion

Caprylate System

From the results given in table (1) it is observed that the specific conductivity of solutions increases with the increase in sodium hydroxide concentration and decreases with the increase in butanol-1 concentration. In the case of 5% butanol-1 concentration (if plotted) the curvature is more marked than in the case of 10% butanol-1 concentration. This is due to the fact that at the lower concentration of butanol-1, the alcohol and water molecules placed in between the palisadal layer and the layers in between sodium ends of soap molecules, respectively, form hydrates and these hydrated molecules are broken up by the addition of sodium hydroxide and there-

fore the degree of breaking up of the hydrates depends on the concentration of sodium hydroxide, as a result of which the plot of specific conductivity against the concentration of sodium hydroxide is not a straight line. But at 10% butanol-1 concentration the alcohol molecules replace the water molecules present in between the layers of the soap molecules as a result of which hydration decreases and the plot of specific conductance against sodium hydroxide concentration does not show marked curvature as in the case of 5% butanol-1 concentration. Similar behaviour has been observed by *Bose* (5) for the system: Water sodium laurate and different alcohols in presence of sodium chloride.

Table 1

System: Water-0.2N sodium caprylate-butanol-1 and free sodium hydroxide

Specific Conductivity in mhos Temperature 35.0°C

Concentration of free sodium hydroxide	Concentration of butanol-1 in volume 5%	10%	20%
0.2N	0.05259	0.04728	0.03892
0.4N	0.08790	0.07530	0.06153
0.6N	0.1195	0.1052	—
0.8N	0.1489	0.1378	—
1.0N	0.1797	0.1640	—
1.2N	0.2055	—	—
1.4N	0.2290	—	—
1.6N	0.2530	—	—
1.8N	0.2740	—	—

Caprate System

In the case of caprate too, the specific conductivity of the solutions increases with the increase in sodium hydroxide concentration and decreases with the increase in butanol-1 concentration (table 2). In this system also, the curvature, if plotted, is more marked for 5% butanol-1 concentration than for 10% butanol-1 concentration. The explanation is the same as given for caprylate system. The conductivity of the caprate system is lower than that of caprylate system at all concentrations of butanol-1 and sodium hydroxide. This is due to the fact that the micelles formed in the caprate system are bigger than those formed in caprylic acid system, due to which the conductivity of the caprate system is less than that of caprylate system.

Table 2

System: Water-0.2N sodium caprate-butanol-1 and free sodium hydroxide

Specific Conductivity in mhos Temperature 35.0°C

Concentration of free sodium hydroxide	Concentration of butanol-1 in volume 5%	10%	20%
0.2N	0.04677	0.04505	0.03665
0.4N	0.08472	0.07600	—
0.6N	0.1185	0.1040	—
0.8N	0.1488	0.1348	—
1.0N	0.1744	—	—
1.2N	0.1980	—	—

Laurate System

The results are given in table (3). In the case of laurate system too, the curvature is more marked in 5% butanol-1 concentration than in 10% butanol-1 concentration curve. In the case of laurate system the curvature is not so marked as for caprate and caprylate systems. The values of specific conductivity of the laurate system are lower than those of the caprylate and caprate systems at all concentrations of butanol-1 and sodium hydroxide. The explanation is the same as given for the caprate system.

Table 3

System: Water-0.2N sodium laurate-butanol-1 and free sodium hydroxide

Specific Conductivity in mhos Temperature 35.0°C

Concentration of free sodium hydroxide	Concentration of butanol-1 in volume 5%	10%	20%
0.2N	0.04575	0.04326	0.03588
0.4N	0.08100	0.07318	—
0.6N	0.1140	0.1020	—
0.8N	0.1463	0.1317	—
1.0N	0.1742	—	—
1.2N	0.2034	—	—

In the case of laurate too, the conductivity of the solutions goes on increasing with the increase in sodium hydroxide concentration but decreases with the increase in butanol-1 concentration.

Myristate System

The specific conductivity values of the myristate system are lower than those of the

Table 4

System: Water-0.2N sodium myristate-butanol-1 and free sodium hydroxide

Specific Conductivity in mhos Temperature 35.0°C

Concentration of free sodium hydroxide	Concentration of butanol-1 in volume 5%	10%	20%
0.2N	0.04507	0.04187	0.003534
0.4N	0.08000	0.07274	—
0.6N	0.1135	0.1035	—
0.8N	0.1450	—	—
1.0N	0.1735	—	—

lower acid systems for all the concentrations of butanol-1 and sodium hydroxide. In the case of myristate system too, the specific conductivity increases with the increase in sodium hydroxide concentration and decreases with the increase in butanol-1 concentration.

The curves plotted from table 4 for myristate system would be similar to laurate system.

Palmitate System

The specific conductivity values of the solutions of palmitate system are lower than those of lower acid systems. The conductivity of the solutions increases with the increase in sodium hydroxide concentration. The conductivity of 10% butanol-1 solution is higher than 20% butanol-1 solution in presence of 0.2N sodium hydroxide.

Here the plot of conductivity against sodium hydroxide concentration is almost a straight line as in the case of lower acid systems.

Table 5

System: Water-0.2N sodium palmitate-butanol-1 and free sodium hydroxide
Specific Conductivity in mhos Temperature 35.0°C

Concentration of free sodium hydroxide	Concentration of butanol-1 in volume 5%	10%	20%
0.2N	gel	0.04137	0.03488
0.4N	gel	0.07252	—
0.6N	gel	0.1039	—
0.8N	gel	—	—

Stearate System

From the results given in table 6 it is observed that the behaviour of the stearate system is exactly similar to the palmitate system except that the specific conductivity values of stearate system are lower than the palmitate system. This is due to the fact that in the case of palmitate system the size of the micelles is smaller than that in stearate system, as a result of which the conductivity of the stearate solutions is lower than that of palmitate solutions.

Table 6

System: Water-0.2N sodium stearate-butanol-1 and free sodium hydroxide
Specific Conductivity in mhos Temperature 35.0°C

Concentration of free sodium hydroxide	Concentration of butanol-1 in volume 5%	10%	20%
0.2N	gel	0.04028	0.03354
0.4N	gel	0.07233	—
0.6N	gel	0.09716	—

Oleate System

Results of table 7 show that the conductivity of the solutions increases with the increase in sodium hydroxide concentration in the case of 5% and 10% butanol-1 solutions. This behaviour of the oleate system is similar to the other acid systems. In oleate system the specific conductivity values of 10% butanol-1 solutions are higher than 5% butanol-1 solutions in presence of 0.2N and 0.4N sodium hydroxide. In this respect the oleate system differs from the saturated fatty acid systems.

In the case of oleate system too, a curvature can be observed as in the case of other acid systems. In oleate system the curvature is not so marked as in caprylate and caprate systems. In this respect oleate system resembles the laurate and myristate systems.

Table 7

System: Water-0.2N sodium oleate-butanol-1 and free sodium hydroxide
Specific Conductivity in mhos Temperature 35.0°C

Concentration of free sodium hydroxide	Concentration of butanol-1 in volume 5%	10%	20%
0.2N	0.04178	0.04807	0.03283
0.4N	0.07850	0.08100	—
0.6N	0.1115	0.1007	—
0.8N	0.1401	—	—

Summary

For the system: "Water-0.2N sodium salts of fatty acids and butanol-1 containing free sodium hydroxide" the specific conductivity increases with the increase in sodium hydroxide concentration for all the soaps. In the plots of specific conductivity-sodium hydroxide concentration, the curvature is more marked for 5% butanol-1 solutions than for 10%. In the case of lower soaps the curvature is more marked than in the case of higher soaps.

The specific conductivity of the solutions decreases with the increase in butanol-1 concentration for all the soaps.

Zusammenfassung

Für das System: Wasser-0,2N Natriumsalze der Fettsäuren und Butanol 1, freies Natriumhydroxyd enthaltend, wächst die spezifische Leitfähigkeit mit der Natriumhydroxydkonzentration für alle Seifen. In den Auftragungen der spezifischen Leitfähigkeit gegen die Natriumhydroxydkonzentration ist die Krümmung ausgeprägter für Lösungen mit 5% Butanol 1 gegenüber solchen mit 10%. Bei den niedrigeren Seifen ist die Krümmung ausgeprägter als bei den langkettigeren.

Die spezifische Leitfähigkeit der Lösungen nimmt bei Vergrößerung der Butanol-1-Konzentration für alle Seifen ab.

References

1) *Bose, A. N.*, and *K. N. Mehrotra*, Kolloid-Z. **158**, 39–44 (1958).

2) *Bose, A. N.* and *K. N. Mehrotra*, J. Colloid Sci. **11**, 250–253 (1956).

3) *Bose, A. N.* and *K. N. Mehrotra*, Z. Physik. Chem. **206**, 339–344 (1957). **207**, 355–359 (1957).

4) *Bose, A. N.*, J. Indian. Chem. Soc. **29**, 135 (1952).

5) *Bose, A. N.*, Z. Physik. Chem. **203**, 119–124 (1952).

From the Chemical Laboratories, Lucknow-University, Lucknow (India)

Electrical Conductance of the Systems: Water-Sodium Propionate and Different Alcohols. Water-Sodium Butyrate and Different Alcohols. I

By A. N. Bose and Jagdish Misra)*

With 4 tables

(Received December 11, 1958)

Electrical conductance of soap solutions and mixtures with polar compounds has been studied (1, 2). In the present paper results are reported on the electrical conductance of sodium salts of propionic and butyric acids in presence of different alcohols.

Experimental

The chemicals were purified according to the methods reported earlier.

The apparatus was the same as used in the previous paper (2). The solutions were prepared by the methods given before.

The conductance results are given in tables 1 and 2.

*) Present address: Central Drug Research Institute, Lucknow, India.

This work forms a part of a thesis accepted by Lucknow University for Ph. D. degree in 1955.

Table 1

Electrical conductance of the system: water-1 N sodium propionate—methyl alcohol (Temp. 35°C)

Conc. of alcohol	No NaCl	N/80 NaCl	N/40 NaCl	N/20 NaCl	N/10 NaCl	N/5 NaCl
10%	0.04509	0.04590	0.04730	0.04789	0.04976	0.05668
20%	0.03860	0.03911	0.03963	0.04078	0.04314	0.04748
30%	0.03375	0.03423	0.03489	0.03600	0.03846	0.04318
40%	0.03100	0.03179	0.03230	0.03288	0.03506	0.03855
50%	0.02844	0.02884	0.02927	0.03014	0.03169	0.03490
		System: water-1 N sodium propionate—n-propyl alcohol				
10%	0.04160	0.04234	0.04310	0.04444	0.04741	0.05300
20%	0.03473	0.03538	0.03592	0.03704	0.03927	0.04390
30%	0.02875	0.02900	0.02932	0.03032	0.03195	0.03545
40%	0.02300	0.02331	0.02355	0.02414	0.02531	0.02803
50%	0.01744	0.01774	0.01815	0.01851	0.01957	0.02143
		System: water-1 N sodium propionate—n-butyl alcohol				
10%	0.03149		0.03315	0.03480	0.03786	0.04434

Table 2

Electrical conductance of the system: water-1 N sodium butyrate—methyl alcohol (Temp. 30°C)

Conc. of alcohol	No NaCl	N/80 NaCl	N/40 NaCl	N/20 NaCl	N/10 NaCl	N/5 NaCl
10%	0.03771	0.03803	0.03862	0.03987	0.04300	0.04816
20%	0.03235	0.03301	0.03345	0.03455	0.03686	0.04107
30%	0.02840	1.02920	0.02975	0.03100	0.03336	0.03889
40%	0.02573	0.02659	0.02707	0.02767	0.02933	0.03245
50%	0.02320	0.02388	0.02427	0.02504	0.02653	0.02906
		System: water-1 N sodium butyrate-n-propyl alcohol				
10%	0.03818	0.03820	0.03840	0.03949	0.04167	0.04639
20%	0.03075	0.03089	0.03116	0.03151	0.03249	0.03691
30%	0.02457	0.02509	0.02541	0.02632	0.02744	0.03103
40%	0.01927	0.02008	0.02050	0.02126	0.02240	0.02500
50%	0.01499	0.01546	0.01566	0.01607	0.01685	0.01856
		System: water-1 N sodium butyrate-n-butyl alcohol				
20%	0.03280	0.03355	0.03411	0.03500	0.03687	0.04098
30%	0.02522	0.02592	0.02622	0.02690	0.02852	
40%	0.02013	0.02050	0.02113	0.02212	0.02394	
50%	0.01500	0.01540	0.01591	0.01685	0.01742	

1. Water-sodium propionate and different alcohols

Specific conductivity of all the solutions decreases with the increase in alcohol concentrations. This is due to the increase in the viscosity and lowering of the dielectric constant of the solvent by the presence of alcohol. However, some interesting conclusions may be arrived at, from the knowledge of the difference between the two specific conductivities at two successive concentrations of the alcohols.

Difference between the specific conductivity for different concentrations is given in table 3 below:

Table 3

Conc. of alcohol	methyl alcohol	n-propyl alcohol
10%		
20%	0.00649	0.00687
30%	0.00485	0.00598
40%	0.00275	0.00575
50%	0.00256	0.00556

From this table it is observed for methyl alcohol system that though with the increase in alcohol concentrations, the difference between the specific conductivity goes on decreasing, yet it can be said that there is not this much difference for higher concentrations.

Similar behaviour is shown with propyl alcohol. Hence it can be suggested that at higher concentration of alcohol (40 and 50 per cent) the aggregation of ions decreases which results in the increase in conductivity. But other factors i. e. the dielectric constant of the solvent has a lowering effect and so has the increase in the viscosity, the net results being the difference between the two effects. This is why the decreasing effect is not so marked at 40% and 50% alcohol concentrations as it should be, had there been no increasing effect due to the decreased degree of aggregation.

Previously (3) it has been reported that the viscosity of 50% methyl alcohol concentration is less than that of 40% and the suggestion given is that the degree of aggregation decreases at 50% alcohol concentration, hence it can be said that the viscosity and conductivity results are in conformity with each other.

2. Water-sodium butyrate and different alcohols

For all the alcohols the conductivity goes on decreasing as the alcohol concentration increases. The reasoning remains the same as given in the case of propionate system.

The difference in the conductivity results are given in table 4 below:

Table 4

Conc. of alcohol	methyl alcohol	n-propyl alcohol	n-butyl alcohol
10%	0.00536	0.00743	
20%	0.00395	0.00618	0.00758
30%	0.00276	0.00480	0.00509
40%	0.00253	0.00478	0.00513
50%			

The behaviour of methyl alcohol system is similar to the behaviour of methyl alcohol system of propionate. A change has been observed in the case of viscosity also when it was found that viscosity of 40% alcohol concentration is more than of 50% alcohol concentration.

The behaviour of n-propyl alcohol system is similar to the propionate system.

The behaviour of n-butyl alcohol is similar to n-propyl alcohol.

In the case of butyrate system the plot of specific conductivity against concentration of sodium chloride shows slight curvature as in the case of propionate, but the curvature is more marked in the case of lower concentrations of the alcohol.

References

1) *Bose, A. N.*, J. Ind. Chem. Soc. **29**, 135 (1952); Z. Physik. Chem. **203**, 119 (1954).

2) *Bose* and *Misra*, Kolloid-Z. **137**, 37 (1954).

3) *Bose* and *Misra*, ibid. **139**, 163 (1954).

4) *Ralston* and *Hoerr*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2460 (1946).

5) *Ralston* and *Brake*, Ibid **71**, 1327 (1949).

6) *Ralston* and *Eggenberger*, J. Phys. Chem. **52**, 1494 (1948).

From the Chemical Laboratories, Lucknow-University, Lucknow (India)

A Study of the Electrical Conductance of the Systems: Water-Sodium Valerate and Different Alcohols, Water-Sodium Caproate and Different Alcohols. II

By A. N. Bose and Jagdish Misra)*

With 4 tables

(Received December 11, 1958)

In previous communications (1, 2) a systematic study of the electrical conductivity of these systems (water-sodium salts of propionic, butyric, crotonic and caprylic acids with different alcohols) was taken up. It was considered of interest to see how the increase in the chain length from C_3 to C_8 affects the electrical conductance of these systems. In the present paper results on valerate and caproate are reported.

*) Present address: Central Drug Research Institute, Lucknow, India.

This work forms a part of a thesis accepted by Lucknow University for Ph. D. degree in 1955.

Table 1

Electrical conductance of the system: water-0.5 N sodium valerate—methyl alcohol (Temp. 35°C)

Conc. of alcohol	No NaCl	N/80 NaCl	N/40 NaCl	N/20 NaCl	N/10 NaCl	N/5 NaCl
10%	0.02425	0.02505	0.02585	0.02774	0.03209	0.04200
20%	0.02217	0.02301	0.02397	0.02534	0.02852	0.03468
30%	0.02025	0.02100	0.02175	0.02310	0.02627	0.03175
40%	0.01861	0.02045	0.02108	0.02227	0.02451	0.02923
50%	0.01700	0.01750	0.01794	0.01900	0.02100	0.02511
		System: water-0.5 N sodium valerate-N propyl alcohol				
10%	0.02435	0.02536	0.02620	0.02809	0.03138	0.03881
20%	0.02043	0.02075	0.02147	0.02307	0.02625	0.03214
30%	0.01719	0.01770	0.01837	0.01953	0.02193	0.02668
40%	0.01410	0.01472	0.01507	0.01604	0.01781	0.02147
50%	0.01104					0.01646
		System: water-0.5 N sodium valerate-N butyl alcohol				
10%	0.02444	0.02515	0.02600	0.02766	0.03115	0.03881
20%	0.02108	0.02143	0.02233	0.02420	0.02774	
30%	0.01788	0.01853	0.01919	0.02041	0.02325	
40%	0.01453	0.01502	0.01551	0.01652	0.01873	
50%	0.01150		0.01104	0.01159	0.01281	

Table 2

Electrical conductance of the system: water-0.5 N sodium caproate—methyl alcohol (Temp. 35°C)

Conc. of alcohol	No NaCl	N/80 NaCl	N/40 NaCl	N/20 NaCl	N/10 NaCl	N/5 NaCl
10%	0.02509	0.02575	0.02650	0.02815	0.03160	0.03957
20%	0.02157	0.02210	0.02275	0.02410	0.02712	0.03380
30%	0.01982	0.02042	0.02100	0.02225	0.02475	0.03049
40%	0.01742	0.01800	0.01855	0.01972	0.02200	0.02663
50%	0.01597	0.01645	0.01675	0.01780	0.02000	0.02405
		System: water-0.5 N sodium caproate-n-propyl alcohol				
10%	0.02347	0.02402	0.02500	0.02666	0.03043	0.03818
20%	0.01963	0.02000	0.02066	0.02200	0.02466	0.03185
30%	0.01633	0.01670	0.01730	0.01835	0.02066	0.02590
40%	0.01359	0.01410	0.01555	0.01585	0.01755	0.02145
50%	0.01063	0.01121	0.01151	0.01208	0.01354	0.01614
		System: water-0.5 N sodium caproate + n-butyl alcohol				
10%	0.02412	0.02466	0.02512	0.02663	0.02985	0.03820
20%	0.02002	0.02050	0.02090	0.02215	0.02490	0.03156
30%	0.01665	0.01729	0.01785	0.01900	0.02166	0.02688
40%	0.01366	0.01438	0.01479	0.01573	0.01747	0.02082
50%	0.01060	0.01100	0.01133	0.01185	0.01266	0.01466

Experimental

All the chemicals were purified as described in previous papers.

The apparatus was the same and the solutions were prepared as described earlier.

The electrical conductance results are given in tables 1 and 2.

Valerate system

In the case of valerate also the conductivity goes on decreasing as the alcohol concentration increases.

The differences in the conductivity results are given below.

Table 3

Conc. of alcohol	methyl alcohol	n-propyl alcohol	n-butyl alcohol
10%			
20%	0.00208	0.00392	0.00334
30%	0.00192	0.00324	0.00326
40%	0.00164	0.00309	0.00320
50%	0.00161	0.00306	0.00300

In the case of methyl alcohol system it is observed that the difference between the conductivity for successive alcohol concentrations goes on decreasing as the alcohol concentration increases, but the difference between 30% and 40% is equal to the difference between 40% and 50%. The reason is the same as given for other systems.

The behaviour of n-propyl alcohol system is similar to methyl alcohol system.

In the case of n-butyl alcohol system, the difference between 10% and 20% is almost equal to the difference between 20% and 30% and there is not much of a difference between the differences in the other concentrations of alcohol. Therefore, it is suggested that the degree of aggregation does not change much with the increase in the alcohol concentration.

The plot of μ–c in this case shows a curvature at 10% alcohol concentration whereas the curvature is less marked at the higher concentrations of alcohol.

Caproate system

In this system also the conductivity goes on decreasing as the alcohol concentration increases. This is true for all alcohols.

The differences in the conductivity results between different concentrations of alcohol are given in table below.

The behaviour of methyl alcohol system is similar to that of valerate system.

Table 4

Conc. of alcohol	methyl alcohol	n-propyl alcohol	n-butyl alcohol
10%			
20%	0.00352	0.00384	0.00410
30%	0.00225	0.00330	0.00337
40%	0.00190	0.00274	0.00299
50%	0.00145	0.00296	0.00306

There is a difference in the behaviour of n-propyl alcohol in this system as compared to the valerate system. In the case of valerate there is not much of a difference between the differences for successive concentrations of alcohol. But in the case of caproate system the difference between 40% and 30% is about equal to the difference between 40% and 50% and is much less than the difference between 30% and 20% and 20% and 10%. In the case of viscosity it has been observed that lowering in viscosity is found upto 30% alcohol concentration in presence of sodium chloride whereas no lowering is observed at 40% alcohol concentration. It has been suggested in the case of viscosity that at 40% alcohol concentration, the water layer in between the sodium ends of the soap is replaced by alcohol molecules as a result of which hydration does not take place and hence no lowering in viscosity is observed at any concentration of sodium chloride studied. For the conductivity it is suggested that the difference between 30% and 40% and 40% and 50% is less, because at these concentrations of the alcohol, because there is no hydration in micelles, the conductivity increases. But the lowering of the dielectric constant of the solvent by alcohol does not allow the conductivity of 40% alcohol concentration to increase beyond that of 30%. *Ralston* and *Hoerr* (3) also pointed out that both in ionic and lamellar micelles, alcohols lower the hydration of micelles and the lowering in hydration of micelles will result in increased mobilities which in the case of ionic particles will result in the increase in conductivity. It was also pointed out by *Ralston* and *Brake* (4) and *Ralston* and *Eggenberger* (5) that as the concentration of organic solvent increases colloidal dodecylammonium chloride changes to ordinary electrolyte.

In the case of n-butyl alcohol system the difference in the values for 40% and 50% and 30% and 40% is almost equal. But the difference in the values for 20% and 30% is more than that of 30% and 40% and 40% and 50%, and the difference between 20% and 10% is much more than 20% and 30%. Therefore in this case it can be suggested that a change takes place when the alcohol concentration increases from 20% to 30%. In the case of viscosity it was observed that sodium chloride lowers the viscosity of the solutions of n-butyl alcohol upto 20% and no lowering was observed in 30%, 40% and 50% therefore it was suggested that hydration is not marked at these concentrations of alcohol.

In this case the plot of μ-c shows curvature but it is less marked at higher concentration of alcohol. Probably this is due to the fact that alcohol and water molecules form hydrates and these hydrated molecules are broken up by the addition of sodium chloride as a result of which the curvature is more marked in lower concentrations of alcohol than in higher concentration of alcohol where the alcohol molecules replace the water molecules present in between the two layers of caproate as a result of which hydration decreases.

References

1) *Bose* and *Misra*, Kolloid-Z. **137**, 37 (1954).

2) *Bose* and *Misra*, Kolloid-Z. **163**, 18 (1959).

3) *Ralston* and *Hoerr*, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2460 (1946).

4) *Ralston* and *Brake*, Ibid **71**, 1327 (1949).

5) *Ralston* and *Eggenberger*, J. phys. Chem. **52**, 1494 (1948).

From the Chemical Laboratories, Lucknow-University, Lucknow (India)

A Study of the Viscosity of the Systems: Water-Sodium Valerate and Different Alcohols. Water-Sodium Caproate and Different Alcohols

By A. N. Bose and Jagdish Misra)*

With 2 tables

(Received December 11, 1958)

In previous communications (1–3), the viscosity of the systems: water-sodium salts of lower fatty acids and alcohols in presence and absence of electrolyte has been studied. It was considered of interest to study too the viscosity of the systems: water sodium valerate and alcohols; water sodium caproate and alcohols in presence and absence of sodium chloride to see how the chain length of the fatty acid affects the properties of the above systems.

Experimental

Valeric and caprioic acids (*A. R. Merck*) were kept over anhydrous sodium sulphate for a week and then twice distilled.

The alcohols were purified by the methods given in previous papers.

Solutions were prepared by the same methods as used by *Smith* (4).

Experimental technique for viscosity determination was the same as given in previous papers.

The viscosity results are given in tables 1 and 2.

*) Present address: Central Drug Research Institute, Lucknow, India.

Table 1

Viscosity of the system: water-0.5 N sodium valerate —methyl alcohol (Temp. 35°C)

Conc. of alcohol	No NaCl	N/80 NaCl	N/40 NaCl	N/20 NaCl	N/10 NaCl	N/5 NaCl
10%	1.123	1.123	1.123	1.126	1.136	1.137
20%	1.287	1.289	1.288	1.292	1.305	1.309
30%	1.426	1.415	1.414	1.434	1.438	1.446
40%	1.506	1.506	1.517	1.520	1.522	1.528
50%	1.505	1.509	1.510	1.529	1.536	1.539
System: Water-0.5 N sodium valerate-n propyl alcohol						
10%	1.215	1.216	1.223	1.220	1.225	1.233
20%	1.554	1.557	1.558	1.555	1.565	1.578
30%	1.829	1.830	1.830	1.836	1.839	1.915
40%	2.117	2.118	2.118	2.144	2.147	2.151
50%	2.327					2.389
System: Water-0.5 N sodium valerate-n butyl alcohol						
10%	1.263	1.262	1.263	1.267	1.276	1.292
20%	1.739	1.754	1.758	1.759	1.798	
30%	1.208	2.228	2.234	2.271	2.301	
40%	2.541	2.547	2.560	2.586	2.648	
50%	2.824	2.832	2.834	2.854	2.909	

Table 2

Viscosity of the system: water-0.5N sodium caproate — methyl alcohol (Temp. 35°C)

Conc. of alcohol	No NaCl	N/80 NaCl	N/40 NaCl	N/20 NaCl	N/10 NaCl	N/5 NaCl
10%	1.147	1.147	1.444	1.148	1.156	1.171
20%	1.307	1.312	1.314	1.320	1.325	1.343
30%	1.441	1.451	1.448	1.455	1.462	1.483
40%	1.521	1.527	1.532	1.534	1.551	1.560
50%	1.521	1.527	1.531	1.533	1.561	1.578
System: water-0.5N sodium caproate-n propyl alcohol						
10%	1.270	1.258	1.260	1.265	1.283	1.284
20%	1.592	1.590	1.583	1.609	1.618	1.624
30%	1.662	1.648	1.640	1.650	1.663	1.679
40%	2.186	2.186	2.193	2.196	2.215	2.244
50%	2.394	2.395	2.409	2.404	2.429	2.475
System: water-0.5N sodium caproate-n butyl alcohol						
10%	1.312	1.307	1.308	1.310	1.326	1.348
20%	1.875	1.870	1.886	1.890	1.905	1.935
30%	2.243	2.247	2.260	2.273	2.292	2.322
40%	2.633	2.659	2.626	2.630	2.656	2.734
50%	2.894	2.889	2.900	2.920	2.939	3.057

Discussion

System: water-sodium valerate and different alcohols

Solutions of methyl, n-propyl and n-butyl alcohols were prepared upto 50 per cent alcohol concentrations, but solutions of n-amyl alcohol which contains only one CH_2 group more than n-butyl could not be prepared of even 5 per cent concentration although the number of carbon atoms in sodium valerate is the same as in n-amyl alcohol. Attempt was made to prepare a solution of n-amyl alcohol in 1 N sodium valerate but it was not possible.

In this system also the viscosity of 50 per cent methyl alcohol is less than the viscosity of 40 per cent alcohol, therefore, here too it can be suggested that aggregation of sodium valerate in 50 per cent aqueous solution is less than in 40 per cent methyl alcohol.

Like propionate and butyrate systems, in this system also sodium chloride increases the viscosity of all the solutions of different alcohols.

For the valerate system, it is suggested that in the case of n-propyl and n-butyl alcohols *Hartley*'s micelles are formed in which alcohol molecules lie in between the palisade layer of the sodium salt. These micelles are surrounded by alcohol molecules as a result of which addition of sodium chloride increases the viscosity. *Hess*, *Philippoff* and *Kiessig* (5) on the basis of X-ray interference bands also suggested the existence of *Hartley*'s micelles in aqueous solutions of sodium valerate.

System: water-sodium caproate and different alcohols

Solutions of methyl, propyl and n-butyl alcohol were prepared in aqueous sodium caproate solution upto 50 per cent alcohol concentration. But only 5 and 10 per cent n-amyl alcohol solutions could be prepared in 0.5 N sodium caproate. This difference in behaviour of these two systems can be explained on the basis of the fact that the length of sodium caproate chain is more than that of valerate. Difference in the behaviour of sodium caproate and sodium valerate has been shown by *Hess*, *Philippoff* and *Kiessig* (5), on the basis of X-ray interference bands. These workers pointed out that in valerate No. 4. 6 A° spacing is found even in concentrated solutions, but the long spacing of 17.6 A° is found even in concentrated solutions. From this it can be concluded that there is hardly any question of a parallel allignment of the paraffin chain at the analytical concentrations of valerate and *Hartley*'s micelles are formed. But as the concentration of valerate increases, these micelles become somewhat flattened and chains begin to form and thereby long X-ray spacing of 17.6 A° appears. The behaviour of caproate on the other hand is exactly similar to valerate at low concentrations. But at high concentration more flattening of the micelles takes place than valerate, as a result of which a short spacing (i. e., 4.6 A°) appears. Probably this difference in the behaviour of valerate and caproate explains the fact that n-amyl alcohol gets solubilized in aqueous solutions, of caproate but not in valerate and it can be suggested that for the solubilization of alcohols higher than n-butyl alcohol, flattening of the micelles is necessary.

Though in this system, the viscosity of the 50 per cent methyl alcohol concentration is equal to the viscosity of 40 per cent methyl alcohol but according to additive rule it should be more, therefore, it can be concluded that in this system also the degree of aggregation decreases as the alcohol concentration increases. In this system the addition of sodium chloride does not lower the viscosity of the solutions like other systems so far discussed.

The difference between the n-propyl alcohol system of caproate and the n-propyl alcohol system of propionate, butyrate and valerate is that in this system the addition of sodium chloride lowers the viscosity upto 30 per cent alcohol concentration. Therefore, it is sug-

gested that in this system upto 30 per cent alcohol concentration, the water molecules lie in between the palisade layers of sodium caproate molecules with their OH groups towards the water layer. Therefore, hydration takes place between the OH group of alcohol and water. When sodium chloride is added, it breaks the hydration as a result of which the viscosity decreases, but at 40 per cent and 50 per cent n-propyl alcohol concentration, the water molecules lying in between the layers formed by the sodium ends of the caproate molecules are replaced by the alcohol molecules and, therefore, no question of hydration arises and addition of sodium chloride increases the viscosity. Presence of water in between the polar groups of caproate has been detected by *Hess* and coworkers (loc. cit.) (see also Colloid Science Vol. II by *Kruyt*, New York 1947) and they pointed out that with a caproate micelle the layer of water between the polar groups will be much less thick than an ovate micelle because the ovate micelle is much more flattened.

Lowering in viscosity by the addition of N/5 and N/10 NaCl concentrations is not observed in the case of 10, 20 and 30 per cent alcohol concentrations. This is probably due to the fact that at N/5 and N/10 NaCl concentration, a part of the sodium chloride breaks up hydration and, therefore, lowers the viscosity whereas the rest of the sodium chloride increases the viscosity.

The increasing effect may be more than the decreasing effect and the net result is that the viscosity increases at these two concentrations of sodium chloride.

Klevens (6) pointed out that for alcohols upto C_3 which are quite miscible with water, it cannot be said if the alcohol molecules take their position in between the palisade layer of the soap molecule. But from the results obtained here, the result can best be explained on the basis of hypothesis, that n-propyl alcohol takes its position in the palisade layer in caproate and other systems studied by *Bose* (loc. cit.). In soaps it has been observed that in the case of methyl alcohol systems, sodium chloride produces lowering in viscosity. Therefore, in methyl alcohol, it is suggested that they do not take their position in palisade layer and this behaviour is similar to that of aqueous of soap.

In the case of n-butyl alcohol system, the viscosity of 10 and 20 per cent alcohol concentration is lowered by the addition ot sodium chloride, whereas the viscosity of 30, 40 and 50 per cent alcohol concentration is not lowered. One interesting point about 20 per cent alcohol concentration is that in this case the lowering in viscosity takes place in presence of N/80 sodium chloride. At this concentration of alcohol the degree of hydration is probably very small as most of the water has been replaced by alcohol and, therefore, a very small amount of sodium chloride is required to break the hydration.

The difference between the n-propyl alcohol and n-butyl alcohol system of sodium caproate is that in the former, water is replaced by n-propyl alcohol in between the polar ends of the caproate by 40 per cent alcohol concentration, whereas in the latter system water is replaced by 30 per cent n-butyl alcohol concentration. This difference in behaviour of the two alcohols is probably based on the difference in molar volume or chain length.

If we compare the viscosity of valerate and caproate systems, then it is observed that the viscosity results for caproate systems for the same alcohol at the same concentration, are higher than the valerate system. This further supports the hypothesis that the micelles of caproate are bigger than those of valerate.

References

1) *Bose* and *Misra*, Kolloid-Z. **133**, 108 (1953).
2) *Bose* and *Misra*, ibid, **133**, 110 (1953).
3) *Bose* and *Misra*, ibid. **139**, 163 (1954).
4) *Smith*, J. Phys. Chem. **36** ,1401 (1932).
5) *Hess*, *Phillippoff* and *Kiessig*, Kolloid-Z. **88**, 40 (1939).
6) *Klevens*, Chem. Review **47**, 36 (1950).

From the Institute "Rudjer Bošković" and
Faculty of Sciences, Department of Physical Chemistry, the University of Zagreb (Yugoslavia)

Heterogeneous Exchange of Precipitates

I. TlI — Tl^+ Exchange

By Mirko Mirnik

With 11 figures in 14 details

(Received December 30, 1958)

Introduction

The purpose of this investigation was to obtain information on the manner in which constituent ions are incorporated into a precipitate. For this purpose heterogeneous exchange processes were studied between preformed TlI precipitates and the excess Tl ions of the mother liquor. The progress of the exchange was followed using 3.5 year ^{204}Tl as a tracer to label either the precipitate or the solution. The precipitates were performed from solutions in such a way that the final systems contained different concentrations of TlI and different excesses of Tl ions and were aged in these solutions for varying lengths of time before exchange measurements started.

The investigations of the heterogeneous exchange processes which were known to us (1) were mainly performed under the supposition that the exchange is primarily a function of the physical and chemical properties of the precipitate or solid. In the present investigation emphasis was put on the influence of varying precipitation and aging conditions, mainly the concentration of TlI formed and the excess concentrations of Tl-ions in the mother liquor. In this way it was possible to show that the exchange characteristics of a given precipitate are even in chemically identical systems a function of the concentration of the solid formed and of the age of the precipitate.

Experimental

The exchange experiments were performed in two ways. In one group they were performed with pTl-values of the mother liquor, which remained unchanged during aging and during exchange. In the second group the pTl-values during exchange were smaller than those during aging.

a) Experiments with unchanged pTl during aging and during exchange (figs. 1, 2 and 3). In the first step the precipitate was formed by pipeting 5.0 ml of a NaI solution into 5.0 ml of a $TlNO_3$ solution in a 20 ml *Erlenmeyer* flask. After different aging times an active $TlNO_3$ solution of high specific activity was added to the precipitating systems from a micropipet ($\simeq$ 0.05 ml). From this moment on the relative change of the specific activity of the $TlNO_3$ of the supernatant solution was followed through longer periods of time, which periods were called times of exchange. The solutions were mixed for about 5 seconds by swirling the container after the addition of the active $TlNO_3$ solution.

b) Experiments with a lower pTl-value during exchange than during aging (figs. 4–11). In this group of experiments the active $TlNO_3$ solution was added first to 5.0 ml of the main $TlNO_3$ solution, and thus, by pipeting 5.0 ml of the NaI solution into the active $TlNO_3$ solution, an active precipitate was formed. To such a precipitating system after given aging times, 2.0 ml of an inactive $TlNO_3$ solution were added and the time change of the specific activity of the supernatant solution was followed.

For this purpose in both groups after given times of exchange the flasks were swirled for 5 seconds and samples of the clear supernatant solution were taken by the aid of a micropipet ($\simeq$ 0.05 ml), transferred to aluminium counting trays, dried and counted. The stoppered bottles were left standing between sampling avoiding direct light.

The activity of the solution for labelling was adjusted so as to obtain samples with activities of about 10,000 counts per minute in optimal cases. All samples were counted for one minute.

Results

The results were expressed either as the fraction of exchange against logarithm of aging time curves, or as the "apparent moles of TlI recrystallized per mole of the present TlI".

The results expressed as the fraction of exchange F (1 p. 8) in % were calculated by the formula:

$$F = \frac{A_t - A_0}{A_\infty - A_0} . \qquad [1]$$

In this formula the A values represent the activities of samples of constant volume and concentration, thus giving a relative measure for the specific activity of the Tl-ions in solution. The A_0 value was obtained from the activity of 10.0 ml of $TlNO_3$ solution with no precipitate formed in the first group of experiments. In the second group, it was calculated – for 12.0 ml of total volume –

from the measured activity of a system with the precipitate formed from 5.0 ml of the labelled $TlNO_3$ solution to which the 2.0 ml of the $TlNO_3$ solution were not added. The A_∞ value for a series of experiments of the same concentration was the activity of a system in which the $TlNO_3$ solution was labelled before the formation of the precipitate. In the second group this value was obtained on a system in which the total $TlNO_3$ solution (5.0 + 2.0 ml) was labelled before the addition of 5.0 ml of the NaI solution. The A_t values were activities of samples at definite times of exchange in minutes.

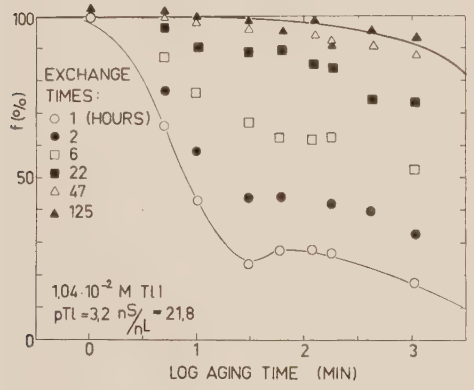


Fig. 1a. Fraction of exchange (ordinate, %) against the logarithm (10) of aging time (minutes, abscissa) plot. Concentration of TlI $1{,}04 \cdot 10^{-2}$ M, pTl during aging and exchange 3,2. Exchange times 1, 2, 6, 22, 47 and 125 hours. Colour of the precipitates up to 1 minute of aging orange, after 5 minutes green, at 1 hour of exchange all were green

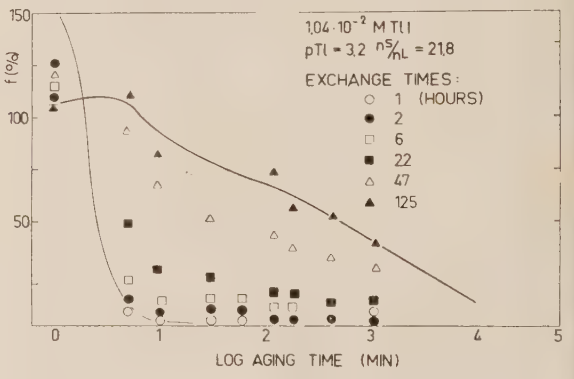


Fig. 1b. Fraction of recrystallized moles of TlI (ordinate, %) against the logarithm (10) of aging time (minutes, abscissa) plot. Concentration of TlI $1.04 \cdot 10^{-2}$ M, pTl during aging and exchange 3.2. Exchange times 1, 2, 6, 22, 47 and 125 hours. Colour of the precipitates up to 1 minute of aging orange after 5 minutes green, at 1 hour of exchange all precipitates were green

All concentrations defining the systems were calculated from the analytical concentrations of the solutions used and the final volumes of the systems. The concentrations characterising the precipitating systems were: the concentration of the TlI formed[1]), the concentration of the excess Tl-ions expressed as its negative logarithm and designated as the pTl value. The concentrations of the $TlNO_3$ stock solutions were determined by weight of the dissolved $TlNO_3$ (puriss.). The concentration of NaI (puriss.) were determined from the activity of a solution in which 5.0 ml volumes of the labelled $TlNO_3$ and the NaI solution were mixed. From the same activities the pTl values were evaluated. The influence of the $NaNO_3$ concentration was not studied, but it was always equal to the concentration of the TlI formed.

The values of "apparent moles of recrystallized TlI per mole of TlI" (fraction of recrystallized solid", f (2) were calculated by the formula

$$f = \frac{A_0 - A_t}{A_t} \cdot \frac{n^L}{n^S} = \frac{A_0 - A_t}{A_t} \cdot \frac{A_0}{A_0 - A_\infty} \qquad [2]$$

in the experiments with unchanged pTl during aging and during exchange (case *a*).

In this formula the A values have the same meaning as before while n^L is the excess concentration of the Tl-ions during exchange and n^S the number of Tl-ions in the precipitate per milliliter of the solution expressed in moles.

In the case *b*) (lower pTl values during exchange than during aging) the formula was

$$f = 1\Big/\left(1 + \frac{n^S + n^L + n_0{}^L}{n^L + n_0{}^L} \cdot \frac{A_\infty - A_t}{A_t - A_0}\right)$$

$$= 1\Big/\left(1 + \frac{A}{A_\infty} \cdot \frac{A_\infty - A_t}{A_t - A_0}\right). \qquad [3]$$

Here are n^S the moles of TlI per milliliter of solution $n_0{}^L$ moles of excess Tl-ions before the addition of the increased excess of Tl-ions, n^L the added moles per milliliter of Tl-ions.

The values of A_0, A_t and A_∞ were obtained as described above. The A value is the activity measured in a system with no precipitate formed.

The value f is obtained by the supposition that the precipitate recrystallizes *via* so-

[1]) During the first 20 or 30 minutes the TlI is colloidally dispersed, so we can define the quantity of the precipitate formed in a given volume as the concentration of the precipitate.

lution phase and that at any time of the experiment the specific activity of the newly formed (recrystallized) precipitate is equal to the specific activity of the solution at the same time. Apparently this approximation is valid only in the case of long exchange times of tens or more hours.

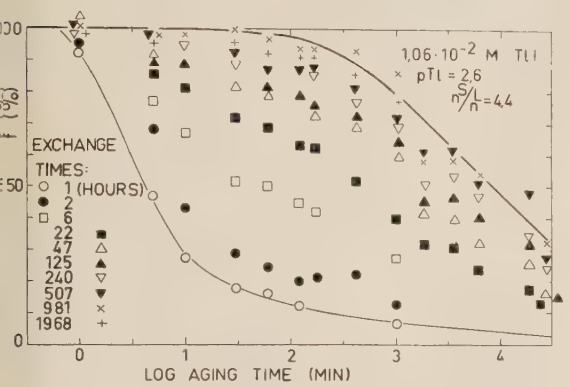


Fig. 2a. Fraction of exchange (ordinate, %) against the logarithm (10) of aging time (minutes, abscissa) plot. Concentration of TlI $1.06 \cdot 10^{-2}$ M, pTl during aging and exchange 2.6. Exchange times 1, 2, 6, 22, 47, 125, 240, 507, 981 and 1968 hours. Colour of the precipitates up to 1 minute of aging orange, after 5 minutes green, at 1 hour of exchange all were green

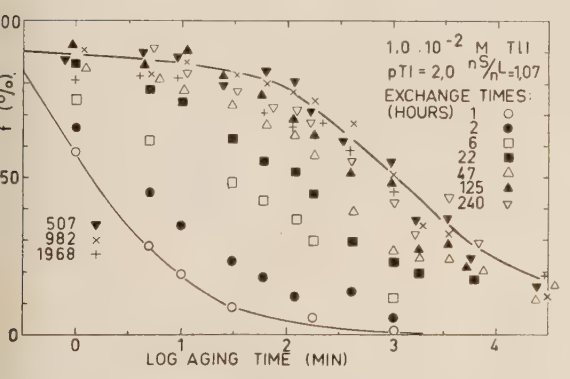


Fig. 3a. Fraction of exchange (ordinate, %) against the logarithm (10) of aging time (minutes, abscissa) plot. Concentration of TlI $1.0 \cdot 10^{-2}$ M, pTl during aging and exchange 2.0. Exchange times 1, 2, 6, 22, 47, 125 and 240 hours. Colour of the precipitates up to 5 minutes of age orange, from 30 minutes of age on green, at 1 hour of exchange all were green

Figures 1a, 2a and 3a represent the results expressed as the fraction of exchange F and the figures 1b, 2b and 3b the same results expressed as the "apparent fraction of recrystallized moles of TlI" f. The concentration of TlI was 0.01 M and the pTl values were 3.2, 2.6 and 2.0. Three periods of aging times may be differentiated.

1. The first period up to about 1 minute, where the exchange is nearly completed (over 50%) in 1 hour the first time, while the precipitates turn from orange to green. After shaking the green precipitates form a suspension of flocks.

2. In the second period the exchange is occurring in the first 200 of hours when the f and F values reach a maximal value. The heavy lines represent the plot of the maximal f and F values against the aging time. The intersection of the tangent on this line with the abscissa gives a critical value for the aging time after which the exchange is comparably small and less

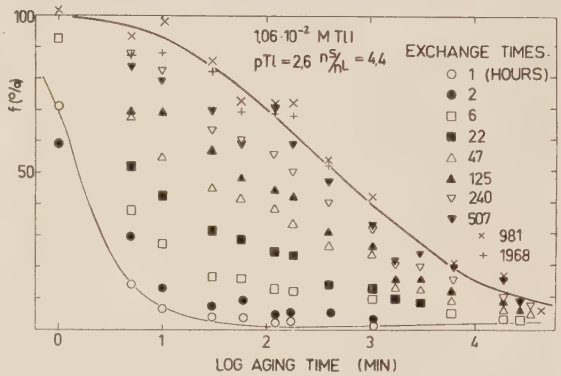


Fig. 2b. Fraction of recrystallized moles of TlI (ordinate, %) against the logarithm (10) of aging time (minutes, abscissa) plot. Concentration of TlI $1.06 \cdot 10^{-2}$ M, pTl during aging and exchange 2.6. Exchange times 1, 2, 6, 22, 47, 125, 240, 507 and 1968 hours. Colour of the precipitates up to 1 minute of aging orange, after 5 minutes green, at 1 hour of exchange all precipitates were green

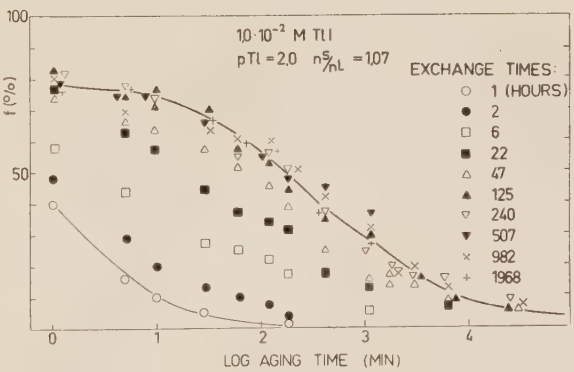


Fig. 3b. Fraction of recrystallized moles of TlI (ordinate, %) against the logarithm (10) of aging time (minutes, abscissa) plot. Concentration of TlI $1.0 \cdot 10^{-2}$ M, pTl during aging and exchange 2.0. Exchange times 1, 2, 6, 22, 47, 125 and 240 hours. Colours of the precipitates up to 5 minutes of age orange, from 30 minutes on green, at 1 hour of exchange were all green

than 10%. In the case of the f values this critical aging time is independent of the pTl value while in the case of the F values this critical time apparently increases with the increasing pTl value. All precipitates aged for more than 5–10 minutes are green.

In figs. 1 and 2 there is an apparent exchange of over 100% on precipitates aged for 1 minute indicating an inhomogeneous distribution of the activity in the green precipitate during its formation from the orange. The homogenisation is effectuated by the slow exchange

from 1 to 200 hours of the second period of the aging times.

3. In the third period of aging times the exchange remains of less than 10% even after 2000 hours of exchange.

In figs. 4, 5, 6, and 7 the plots "apparent fraction of recrystallized TlI against logarithm of aging time" are represented for precipitates formed at a concentration of 0.092 M TlI and pTl value 3.6. The exchange proceeded with pTl values of 3.0, 2.5, 2.0 and 1.2 resp.

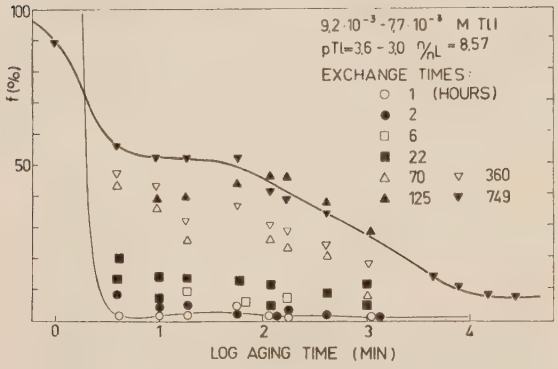


Fig. 4. Fraction of exchange (ordinate, %) against the logarithm (10) of aging time (minutes, abscissa) plot. Concentration of TlI $9.2 \cdot 10^{-3}$ M, pTl during aging 3.6, during exchange 3.0. Exchange times 1, 2, 6, 22, 70, 125, 360 and 744 hours. Colour of the precipitates up to 1 minute of age orange, after 5 minutes green, at 1 hour of exchange all were green

The results are analogous as before. Again the critical aging time of about 200 minutes denotes the transition of the precipitate from a state accessible for exchange into a state where the exchange is negligible. At the pTl value 1.2 in the second period of the precipitate ages of a few minutes and more the exchange becomes negligible. The precipitates lose immediately after the colour changes the property of exchange and transform in a form which does not exchange. This may be attributed to the high concentration of nitrate ions present and connected with the process which otherwise causes the coagulation with the neutral electrolyte.

When the results were represented as fraction of exchange the critical aging time, after which the precipitates lose the property of appreciable exchange, increased with the increasing pTl, analogously as in the figs. 1, 2 and 3.

Figures 8, 9, 10 and 11 represent the exchange characteristic of the precipitates in the lowest investigated concentrations of about $5 \cdot 10^{-4}$ M TlI formed. The pTl value during aging was in all cases 3,7 while during exchange it was 2.9; 2.5; 2.0 and 1.2 resp. At a given concentration of the formed precipitate and at a given pTl value during aging and during exchange the ability of a precipitate to exchange depends on its age.

The precipitates (fig. 8) less than 1 minutes old, exchange completely ($F = 100\%$) in a time which may be shorter than 1 hour (thin line). One hour was taken as the shortest time of exchange because at this time in all cases the precipitates settled completely, the supernatant solution was clear and a filtration could be avoided. During this time of exchange the precipitates from orange turn green. From the visual observation it may be concluded that the formation of the orange precipitate is a relatively fast process and that the greatest part of it is formed during of the first few seconds after the mixing of the precipitation components. Therefore the formation of the precipitate during the first hour of exchange cannot be the cause of the 100% fraction of exchange.

In the second period of the aging times from 1 to 200 minutes, the fraction of exchange decreases with the age of the precipitates to become negligible after a critical time of aging of about 200 minutes (less than 10%). At the end of this period of aging the precipitates turn green and stick to the bottom of the container. The change of the fraction of exchange in exchange times from one hour to hundreds of hours is small and less than 20%. This exchange could be caused by the TlI precipitated by the decrease of the solubility of TlI after the addition of $TlNO_3$ solution.

The third period of the precipitate ages includes those well aged precipitates on which no exchange greater than 10% can be observed in periods of hundreds or more hours.

Figures 8, 9 and 10 illustrate the influence of the pTl value on the exchange characteristic of the precipitates formed and aged under practically identical conditions (pTl = 3.7, $5 \cdot 10^{-4}$ M TlI) but whose exchange proceeded at pTl 2.9, 2.5 and 2.0 resp. These results indicate that the first period of complete exchange shortens with the decreasing pTl value. In the second period the amount exchanged as well as the speed of the exchange decreases continuously.

At the highest concentration of excess Tl-ions investigated (fig. 11, pTl = 1.2) in the second period of aging times the transition of the orange modification into the green one is inhibited, and an exchange of not more than 20% can be observed. In no case the green precipitates aged more than the critical aging time of about 200 minutes exchanged considerably.

At this low concentration of $5 \cdot 10^{-4}$ M TlI formed and at lower pTl values than 3.6 it was impossible to measure the exchange by the indicated method with the same pTl values during aging and exchange. The quantity of the Tl-ions in the precipitate is too small compared with the amount in the solution, therefore causing too small a change of the specific activity of the solution. The figure obtained for $4.7 \cdot 10^{-4}$ M TlI

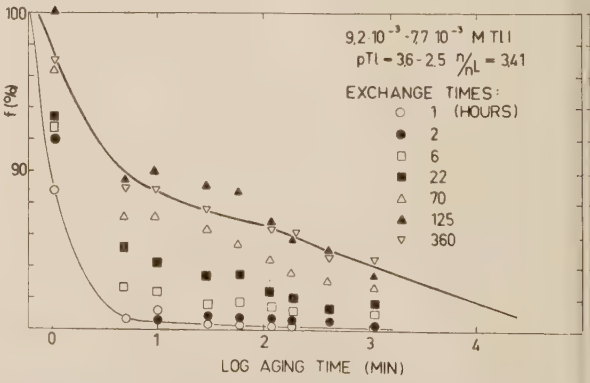


Fig. 5. Fraction of exchange (ordinate, %) against the logarithm of aging time (minutes, abscissa) plot. Concentration of TlI $9.2 \cdot 10^{-3}$ M. TlI, pTl during aging 3.6, during exchange 2.5. Exchange times 1, 2, 6, 22, 70, 125 and 360 hours. Colour of the precipitates up to 1 minute of age orange, after 5 minutes green, at 1 hour of exchange all were green

and a pTl = 3.6 indicated practically the same result as fig. 8 with a critical aging time of about 200 minutes.

In figs. 8, 9, 10 and 11 the results were represented as the fraction of exchange, giving practically equal curves as when the results would be expressed by the apparent fraction of recrystallized moles of TlI because the value of $(n^S + n_0{}^L + n^L)/n^S$ was 1.47, 1.13, 1.04 and 1.01 resp., which values are very close to the value 1 in which case the fraction of exchange is equal to the apparent fraction of the recrystallized solid.

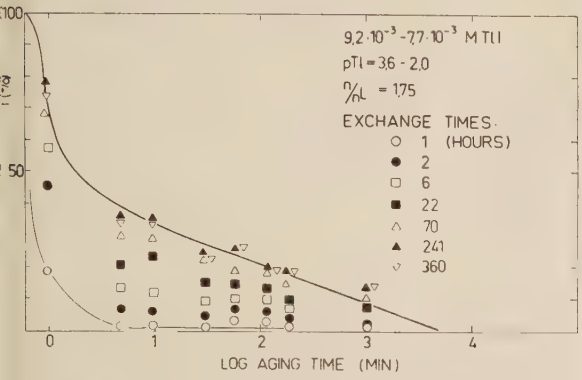


Fig. 6. Fraction of exchange (ordinate, %) against the logarithm (10) of aging time (minutes, abscissa) plot. Concentration of TlI $9.2 \cdot 10^{-3}$ M; pTl during aging 3.6, during exchange 2.0. Exchange times 1, 2, 6, 22, 70, 125 and 360 hours. Colour of the precipitates up to 1 minute of age orange, after 5 minutes green; at 1 hour of exchange all were green

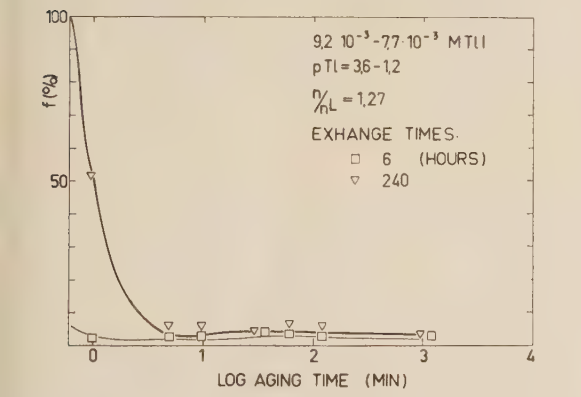


Fig. 7. Fraction of exchange (ordinate, %) against the logarithm of aging time (minutes, abscissa) plot. Concentration of TlI $9.2 \cdot 10^{-3}$ M; pTl during aging 3.6, during exchange 1.2. Exchange times 1, 2, 6, 22, 70 and 125 hours. Colour of the precipitates up to 1 minute of age orange, after 5 minutes green, at 1 hour of exchange all were green

From the results represented on figs. 1 to 7 it may be concluded that the TlI precipitate undergoes two transformations before an equilibrium with the mother liquor is established. The first transformation accompanied with a visible change of the precipitate from orange to green and with an exchange of 100% or more, takes place in less than 1 hour. The second transformation takes roughly 1 to 200 hours. During this transformation the quantity of the precipitate accessible for exchange is decreasing with time. After about 200 hours of age the precipitate is in a state with a comparably small exchange. Apparently an equilibrium of the precipitate with the mother liquor was established.

There is a characteristic difference between the exchange of the precipitates formed in the low ($5 \cdot 10^{-4}$ M, figs. 8–11) and in the high concentration (10^{-2} M, figs. 1–7) of TlI formed. While the precipitates formed in the low concentration exchange only once to reach the state of equilibrium, the precipitates formed in the high concentration have to exchange twice. At the same time the critical time at which the precipitates lose the ability of exchange is for the precipitates formed at the high concentration about 200 hours, while for the precipitates formed in the low concentration, it is about 200 minutes.

When the precipitates were formed in a concentration between $5 \cdot 10^{-4}$ up to 10^{-2} M TlI (a. e. 10^{-3} M) the exchange characteristic are those mixed of the low and of the high concentration of the precipitate. An illustrative example was measured at a concentration of $3 \cdot 10^{-3}$ M TlI at pTl 3.4 during aging and with pTl 2.9 during exchange. During the first 6 hours the exchange was small and of the type characteristic for the $5 \cdot 10^{-4}$ M systems. After this time the fraction of exchange started to increase according to the characteristics of the 10^{-2} M systems.

All exchanges represented as fraction of exchange against logarithm of exchange time curves show, that after an initial rise of the F values these values become constant. This constant value is dependent of the precipitate age, and when plotted as the fraction of exchange or fraction of recrystallized moles against the aging time the curves represented by the heavy lines are obtained.

Discussion

The transition of the colloidal orange TlI precipitate into the colloidal green modification is very probably a transition of one into another crystallographic modification (3). In this case the 100% exchange of the precipitates during this colour change can be taken as an evidence that the transition from one into another crystallographic modi-

fication of a precipitate in contact with its mother liquor is most probably a process of the complete dissolution of the first formed modification connected with a formation of the new one.

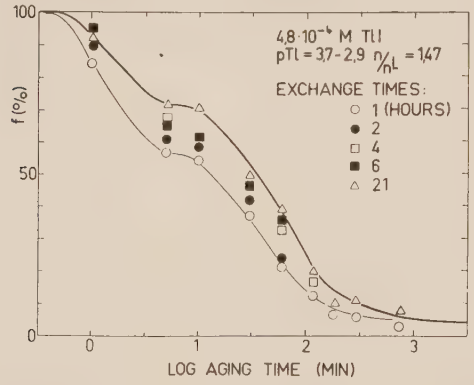


Fig. 8. Fraction of exchange (ordinate, %) against the logarithm (10) of aging time (minutes, abscissa) plot. Concentration of TlI $4.8 \cdot 10^{-4}$ M; pTl during aging 3.7, during exchange 2.9. Exchange times 1, 2, 4, 6, and 21 hours. Colour of the precipitates up to 100 minutes of age orange, after 100 minutes green, at 1 hour of exchange all were green

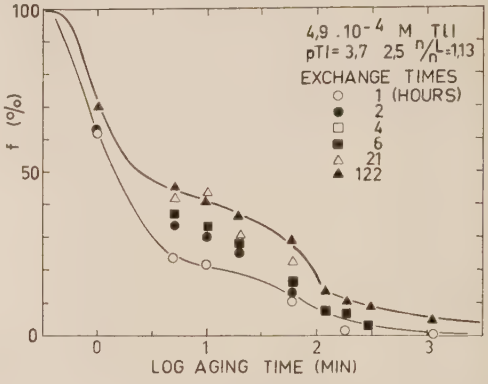


Fig. 9. Fraction of exchange (ordinate, %) against the logarithm (10) of aging time (minutes, abscissa) plot. Concentration of TlI $4.9 \cdot 10^{-4}$ M; pTl during aging 3.7, during exchange 2.5. Exchange times 1, 2, 4, 6, 21, 122 hours. Colour of the precipitates at the end of the aging period up to 100 minutes orange, after 100 minutes green, at 1 hour of exchange all were green

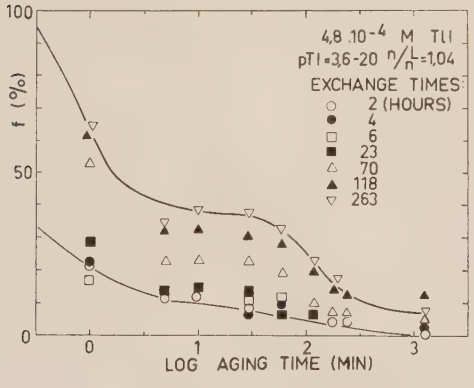


Fig. 10. Fraction of exchange (ordinate, %) against the logarithm (10) of aging time (minutes, abscissa) plot. Concentration of TlI $4.8 \cdot 10^{-4}$ M, pTl during aging 3.6, during exchange 2.0. Exchange times 2, 4, 6, 23, 70, 118, and 263 hours. Colour of the precipitate up to 100 minutes of age orange, after 100 green

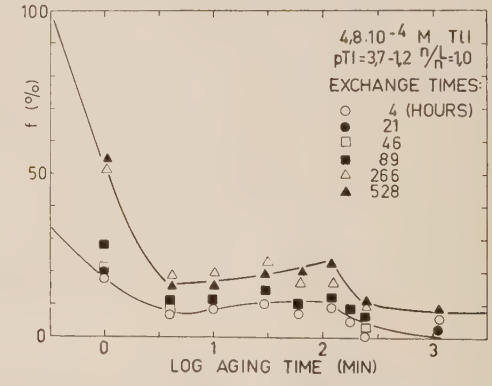


Fig. 11. Fraction of exchange (ordinate, %) against the logarithm (10) of aging time (minutes, abscissa) plot. Concentration of TlI $4.8 \cdot 10^{-4}$ M; pTl during aging 3.6, during exchange 1.2. Exchange times 4, 21, 46, 89, 266 and 528 hours. Colour of the precipitates up to 100 minutes of age orange, after 100 minutes green, orange between 5 to 100 minutes of age all observed precipitates orange, the precipitates of 1 minute and all of more than 100 minutes of age were green after 100 minutes of exchange

The present results indicate that the TlI precipitates are up to the critical aging time not in equilibrium with their mother liquor and that a complete rebuilding of the solid, a recrystallization evidenced by the complete exchange of 100%, must be accomplished for this purpose. Especially this is necessary when the precipitates were formed at higher concentrations (10^{-2} M TlI) where first the transition of the orange into the green modification caused the exchange and later this green sedimented and coagulated form of the precipitate exchanged completely the second time.

Therefore we may conclude that the formation of the primary particles during the mixing of the precipitation components is caused by forces, which are not under the influence of the composition of the mother liquor as given when in equilibrium with the precipitate. The structure of crystals of the primary particles is imperfect due to a rapid formation of the lattices.

Another explanation could be given by the supposition that during the mixing of the reacting components their concentrations

are either not constant, as in the case of $NaNO_3$ formed by the precipitation reaction, either not homogeneously distributed through the precipitating volume, therefore causing the formation of primary particles in volume elements with compositions of the mother liquor which are different from the final. The first explanation may apply for the low concentration while the second may prevail for the higher ones.

The constancy of the critical aging time at different pTl values when the exchange is represented as the "fraction of the recrystallized moles of TlI" (figs. 1–7) gives a strong support, if not an evidence, for the opinion, that recrystallization is the process causing exchange on precipitates which were not aged for more than their critical aging time. Only the exchange, occurring on precipitates which were aged for more than their critical aging time, indicating that the precipitates are then in equilibrium with their mother liquor, can be attributed to a process as self diffusion in the solid, or surface exchange, or diffusion in the liquid phase (4, 5) but then the exchange is small (less than 10%) compared with the exchange caused by recrystallization (10–100%). Possibly the drastic exchange could be explained although by the diffusion of the Tl-ions into the small primary particles before the coarse recrystallized particles were formed.

Acknowledgement

This investigation has been performed at the Institute for Nuclear Research (I.K.O. Amsterdam) in 1955 with the aid of the Foundation for Fundamental Research of Matter (F.O.M., Netherlands) supported by the Organization for Pure Research (Z.W.O., Netherlands). The author wishes to express his gratitude to Prof. *A. H. W. Aten* jr. for the interest and advices during the performance of this research and for a critical discussion of the paper.

Synopsis

The exchange between $TlNO_3$ solutions and TlI precipitates, formed by mixing $TlNO_3$ and NaI solutions and aged in their mother liquid, was measured by the radioactive labelling technique.

The precipitates formed at a concentration of 10^{-2} M TlI when aged for less than 1 minute exchange completely in less then 1 hour. When aged between 1 minute to 200 hours the exchange of 200 to 2000 hours is decreasing from 100% to less then 10%. When the precipitates are aged for more than 200 hours the exchange is less than 10%.

200 hours is a critical aging time after which the precipitates do not exchange. This time is constant and independent of the excess concentration of Tl-ions when the exchange is expressed as "the fraction of moles of recrystallized TlI". Therefore the recrystallization has to be considered as the process causing the exchange.

The precipitates formed at a concentration of $5 \cdot 10^{-4}$ M TlI exchange completely when aged for less than 1 minute, in a time shorter than 1 hour. When aged for 1 to 200 minutes the exchange of one to hundred of hours decreases from 100 to less than 10%. When aged over 200 minutes the exchange is less than 10%. The exchange of the precipitates aged between 1 to 200 minutes decreases when the concentration of the excess concentration of Tl-ions increases. At a pTl value of 1.2 it is less than 20%.

It is incorrect to attribute the exchange between 10–100% ("drastic aging") to any process but recrystallization (ev. to the chemical transformation) as long as no evidence is given that by aging the state of equilibrium of the solid with the liquid was established in which the exchange is independent of the age and in which it is smaller than 10%.

Zusammenfassung

Der Austausch zwischen $TlNO_3$-Lösungen und Thalliumjodid-Ausfällungen, gebildet durch Mischung von $TlNO_3$- und NaJ-Lösungen und gealtert in ihrer Mutterlauge, wurden mit der radioaktiven Markierungsmethodik untersucht.

Die Präzipitate bei einer Konzentration von 10^{-2} M TlI, falls weniger als 1 min gealtert, tauschen vollständig in weniger als einer Stunde aus. Wenn zwischen einer Minute und 200 h gealtert, nimmt der Austausch in 200–2000 h von 100% auf weniger als 10% ab. Wenn die Präzipitate für mehr als 200 h gealtert werden, ist der Austausch weniger als 10%.

200 h ist die kritische Alterungszeit, nach der die Präzipitate nicht mehr austauschen. Diese Zeit ist konstant und unabhängig von der Überschußkonzentration an Tl-Ionen, wenn der Austausch in Bruchteilen von Molen des rekristallisierten TlI ausgedrückt wird. Deshalb muß die Rekristallisation als Ursache des Austauschprozesses betrachtet werden.

Die bei einer Konzentration $5 \cdot 10^{-4}$ M TlI gebildeten Präzipitate tauschen vollkommen aus, wenn sie weniger als 1 min. gealtert sind, und zwar in einer Zeit kürzer als eine Stunde. Wenn zwischen 1 und 100 min gealtert, nimmt der Austausch von einer zu hundert Stunden von 100% zu 10% ab. Über 200 min gealterte Präzipitate tauschen weniger als 10% aus. Der Austausch von 1 bis 200 min gealterten Präzipitate nimmt ab, wenn die Überschußkonzentration der Tl-Ionen steigt. Bei pTl-Werten von 1,2 ist er geringer als 20%.

Es ist inkorrekt, den Austausch zwischen 10 und 100% („drastische" Alterung) irgend einem anderen Prozeß als der Rekristallisation (außer ev. der chem. Umwandlung) zuzuschreiben, solange kein Beweis dafür gegeben wird, daß durch das Altern der Gleichgewichtszustand der festen Bestandteile mit der Flüssigkeit, in dem der Austausch unabhängig vom Alter und kleiner als 10% ist, erreicht wurde.

References

1) *Myers, O. E.* and *R. J. Prestwood* in: *Wahl, A. C.* and *N. A. Bonner*, Radioactivity Applied to Chemistry (New York 1951) p. 351 and the papers cited below and in the following paper.

2) *Kolthoff, I. M.* and *R. C. Bowers*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1503 (1954); 1510 (1954).

3) *Helmholz, L.*, Z. Krist. **95**, 129 (1936).

4) *Zimen, K. E.*, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. A **20**, 18 (1945); A **21**, 16 (1946); A **23**, 16 (1946).

5) *Pitts, E.*, J. Chem. Phys. **22**, 56 (1954).

From the Institute "Rudjer Bošković"
and Faculty of Sciences, Department of Physical Chemistry, the University of Zagreb (Yugoslavia)

Heterogeneous Exchange of Precipitates

II. AgCl — Cl^- Exchange

By M. Mirnik and M. Vlatković

With 5 figures

(Received December 30, 1958)

Introduction

Several papers on silver halides exchange and the exchange of some other salts put forward the problem of the basic process causing the exchange. Partly the exchange was explained by diffusion, partly by recrystallization. Heterogeneous exchange can also be used for the elucidation of the process of the incorporation of the constituent ions into precipitates or salts. In the present paper some results of the heterogeneous silver chloride—chloride ion exchange are described and compared with the results obtained by several other authors. They should contribute some facts to the phenomenological elucidation of the cited problems.

Experimental

The exchange experiments were performed in two different ways. With the n^L/n^S values higher than 1 the precipitate, while with these values smaller than 1, the chloride, added at the end of the aging period, were labeled. The n^L and n^S values are the quantities of the chloride ions present in the liquid and in the solid phase during the exchange.

a) Experiments with pAg 4.7 during aging changed to pCl 0.92–3.52 during exchange.

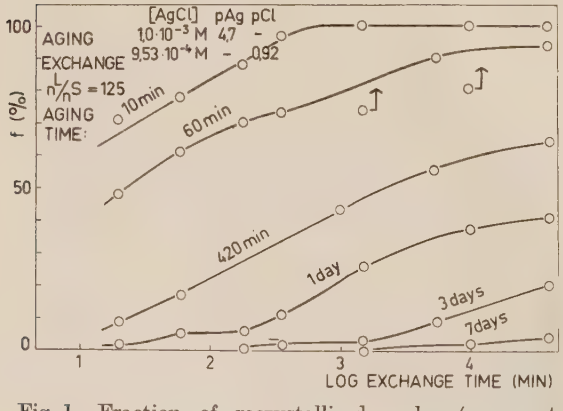


Fig. 1. Fraction of recrystallized moles (per cent, ordinate) against the logarithm (10) of exchange time (minutes, abscissa) plot AgCl $1 \cdot 10^{-3}$ M. pAg (aging) 4.7, pCl (exchange) 0.92. n^L/n^S 125. Aging times 10, 60, 420 minutes, 1, 3, 7 days

a.1) $n^L/n^S = 125 — 1$. (Figs. 1, 2).

The AgCl sol was prepared by the addition from a pipet of 10.00 ml 0.00204 N $AgNO_3$ to 10.00 ml 0.00200N active HCl, which was swirled by a magnetic stirrer in a 100 ml beaker. After the $AgNO_3$ was added the swirling was continued for 5 seconds. This sol, still stable, was transferred by a pipet in batches of 2.00 ml into 10 ml glass stoppered *Erlenmeyer* flasks. At predetermined times (aging time) 0.10 or 0.05 ml of 2.5–0.1 N NaCl were added to each flask. The AgCl — Cl^- exchange was followed by sampling at given times (exchange time). For this purpose the mother liquor was sucked through a cotton plug into a pipet and 1.00 ml of it was pipetted into aluminium counting trays, NaOH added for neutralization of HCl, and the trays dried under an infra red lamp. The sols, whose aging + exchange time was shorter than 4 hours, were centrifuged immediately before sampling. The systems were daily stirred for 8 hours by horizontal rotation (150 r.p.m.) of the *Erlenmeyer* flasks. The samples were counted with a GM counter till the counts totalled $\sim$ 3,000.

a.2) $n^L/n^S = 0.6–0.3$. (Fig. 2).

These experiments were carried out as before, except for the 10.00 ml of 0.00200 N HCl which was inactive and for the 0.1–0.05 ml of the active HCl added at the end of the aging period.

a.3) Exchange measured in 0.2 N $NaNO_3$. (Fig. 3).

The sols were prepared as described under *a*.1), the difference being in the concentration of $NaNO_3$ which was during the aging period 0.200 N and during the exchange period 0.195 N. For this purpose 1.00 ml 4.2 N $NaNO_3$ was added to the 10 ml HCl solution.

b) Experiments with pCl 4.7 during aging changed to pCl 1.3–2.6 N during exchange.

b.1) 0.2 N $NaNO_3$ during aging and during exchange. (Fig. 4).

All operations were performed as described under a.1) except for the concentration of $NaNO_3$. Prior to the addition of 10.0 ml 0.00200 N $AgNO_3$, 1.00 ml of 4.20 N $NaNO_3$ was swirled with 10.00 ml 0.00204 N HCl which was active.

b.2) 0.2 N $NaNO_3$ during exchange only. (Fig. 5.).

All operations were performed as described under a.1). At the end of the aging period 0.15 ml of 2.8 N in $NaNO_3$ and 0.033–0.333 N in NaCl solution was added to the samples in the *Erlenmeyer* flasks.

All operations were performed under an inactive red photographic light while the systems were left to age and to exchange in the dark.

The solutions were prepared from chemicals of analytical grade and from bidistilled water. The

concentrations of the stock solutions were determined from weighed amounts of the salts or by titration of the HCl solutions with standardized NaOH.

The radioactive $3.1 \cdot 10^5$ year Cl^{36} was used to label the HCl. It was obtained from the Radiochemical Centre Amersham, Great Britain.

values smaller than 1 it is better to label the excess chloride ions in the solution and therefore to use formula [2]. The factor $(n^S + n^L + n_0{}^L)/(n^L + n_0{}^L)$ of the formula [3] in these series of experiments is practically equal to $n^S/n^L + 1$ and hence can be calculated from the n^L/n^S value.

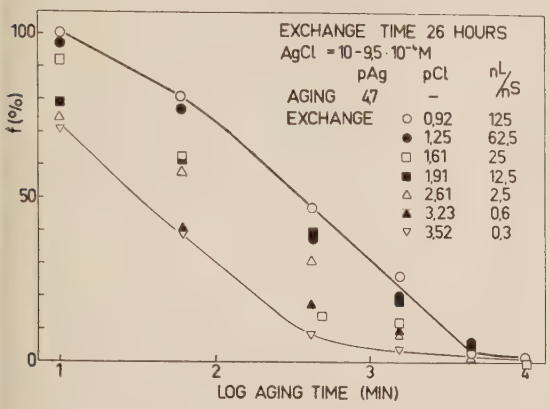


Fig. 2. Fraction of recrystallized moles (per cent, ordinate) against the logarithm (10) of aging time (minutes, abscissa) plot for 26 hour exchange time of AgCl 10–9.5 · 10^{-4} M. pAg (aging) 4.7; pCl and n^L/n^S respectively (exchange) 0.92, 125; 1.21, 62,5; 1.61, 25; 1.91, 12.5; 2.61, 2.5; 3.23, 0.6; 3.52, 0.3

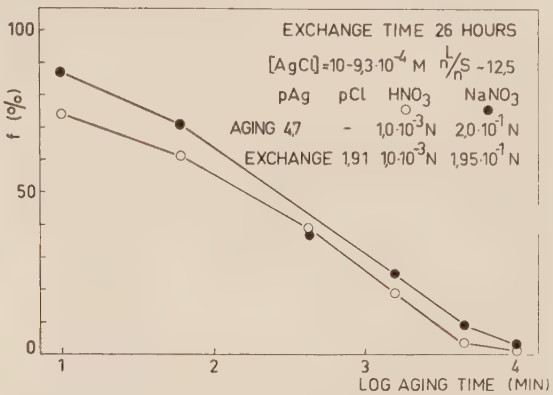


Fig. 3. Fraction of recrystallized moles (per cent, ordinate) against the logarithm (10) of aging time (minutes, abscissa) plot for 26 hour exchange time of AgCl 10–9.3 · 10^{-4} M. pAg (aging) 4.7, pCl (exchange) 1.91, HNO_3 (aging and exchange) $1 \cdot 10^{-3}$ N, $NaNO_3$ (aging and exchange) $2 \cdot 10^{-1}$ N. n^L/n^S 12.5

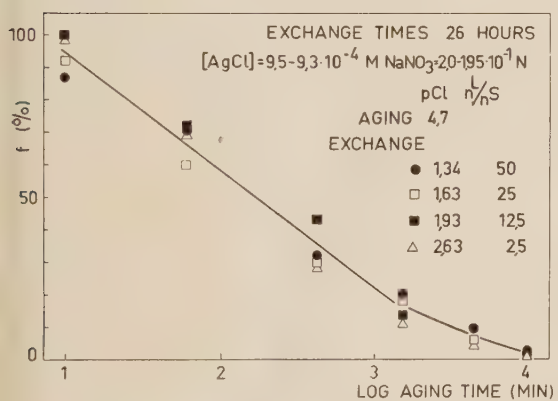


Fig. 4. Fraction of recrystallized moles (per cent, ordinate) against the logarithm (10) of aging time (minutes, abscissa) plot for 26 hour exchange time of AgCl 10–9.32 · 10^{-4} M. pCl (aging) 4.7, (exchange) 1.34, 1.63, 1.93, 2.63. $NaNO_3$ (aging and exchange) $2 \cdot 10^{-1}$ N n^L/n^S 50, 25, 12.5, 2.5

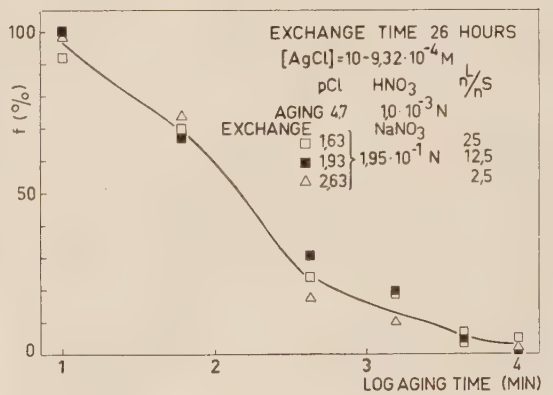


Fig. 5. Fraction of recrystallized moles (per cent, ordinate) against the logarithm (10) of aging time (minutes, abscissa) plot for 26 hour exchange time of AgCl 10–9.32 · 10^{-4} M. pCl (aging) 4.7 (exchange) 1.63, 1.93, 2.63. $NaNO_3$ (aging and exchange) $1.95 \cdot 10^{-1}$ N. n^L/n^S 25, 12.5, 2.5

Results

All results were given as "fraction of the recrystallized AgCl" (apparent moles of recrystallized AgCl per mole of AgCl present) against logarithm of the aging time for the reason given in the preceding paper.

In the figure 1, the abscissa was exceptionally the logarithm of the exchange time.

The fraction of the recrystallized AgCl "f" was calculated by the formula [3] of the preceding paper for all experiments except for the experiment described under a.2) where the formula [2] was used. For the n^S/n^L value higher than 1 the precision of the f determination is higher when the precipitate is labelled and the formula [3] used, while in the case of the n^S/n^L

Fig. 1 represents the influence of the precipitate age (aging time) on the "f-logarithm of the exchange time" curve. The types of the curves are representative of all measurements of the present paper and they indicate that after about 10^4 minutes of exchange the f values become practically constant. For practical reasons the 26-hour exchange time was used for the characterization of the exchange of the precipitates in all experiments (figs. 2–5) giving f values which are close enough to the maximal value for the present discussion.

In figs. 2–5 the exchange characteristic of the $AgCl$–Cl^- exchange is represented for several precipitates which were precipitated in the isoelectric

coagulation region at pAg 4.7 and pCl 4.7 and in the AgCl concentration 10^{-3} M. The exchange is characterized by the "f-logarithm of aging time plots".

All plots show that the precipitate ages can be divided in three periods. In the first period up to about 10 minutes of age the precipitates exchange completely in exchange times of about 26 hours. During the aging period from 10 minutes to about 3.2 days the maximal exchange decreases with the aging time. Precipitates aged for more than the critical aging time of about 3.2 days practically lose the property of exchange.

Fig. 2 represents the influence of the excess concentration of Cl ions on the exchange characteristic. The precipitates were obtained at pAg 4.7 and with 10^{-3} M AgCl. With all pCl values the curves give a critical aging time after which the precipitates lose the property of exchange. With low pCl values (0.9) the critical time amounts to about 4,700 minutes or 3.2 days, and it is possibly somewhat shorter with high pCl values (3.5).

Fig. 3 shows that the influence on the exchange of the $NaNO_3$ concentration during aging and during exchange is negligible. In one set of experiments no $NaNO_3$ was added and the HNO_3 concentration was low (10^{-3} N) while in the other the $NaNO_3$ concentration was 2.10^{-1} N, i. e. it was higher than its coagulation value. In both sets the critical aging time was again about 3.2 days.

Fig. 4 shows that the exchange characteristic of the precipitate obtained at pCl 4.7 is practically equal to the characteristic of the precipitate obtained at pAg 4.7 (fig. 3). In this run the concentration of $NaNO_3$ was 0.2 N during aging and during exchange.

Fig. 5 shows that the exchange characteristics do not alter if the concentration of $NaNO_3$ is 0.2 N during the exchange period only.

Discussion

The present results may contribute some facts to the phenomenology of the heterogeneous silver halide—halide ion exchange published in some recent papers.

Venet and *Pouradier* (1) came to the conclusion that the silver bromide in equilibrium with bromide ions evolves and continuously exchanges the Br^- ions. This assumption was based on the observation that AgBr which was aged for 24 hours at 70 °C continued to exchange for next 8 hours. Apparently the aging as well as the exchange were not observed for periods longer than the critical aging time observed in the present paper.

Kolthoff and *Bowers* (2) measured the exchange on fresh and aged dialized and non-dialized AgBr-sols. At different precipitate ages the sols were labelled by active Br^- and after shaking for various periods of time the colloid was flocculated by addition of neutral electrolytes, and after flocculation and filtration the activity of the solution was measured. The exchange was complete in less than 15 seconds. As there was no evidence given that the exchange did not occur during and after the coagulation with the neutral electrolytes, the observed exchange cannot at present be attributed to the process of aging during the aging period.

Murin (3) showed that the fresh AgBr precipitate which was formed in a KBr solution exchanges in a KBr solution more and faster than an aged one, but the complete exchange with Br^- ions was never observed. Apparently the age of the fresh precipitate was too long to give the 100 per cents exchange of the not aged precipitates described in the present paper and the age of the aged one was not longer than the critical aging time.

Zimen (4) showed that the AgBr of the photographic plates does not exchange with bromide solutions. Apparently the AgBr was aged during the preparation (physical ripening) of the plates for periods longer than the critical aging time.

The results of the present paper explain the apparent controversy between the cited results of *Zimen*, *Murin* and *Venet* and *Pouradier*. By aging—this may be valid for all silver halides—the halides lose the property of exchanging halide ion in excess. Therefore the Ag-halide—halide ion exchanges, as reported in the literature, cannot be attributed to other than recrystallization processes. The simple diffusion or self-diffusion of the halide ions into the precipitate probably cannot be considered as the process causing the exchange. The diffusion of the ions might cause the exchange of the fresh precipitates if the primary particles of the flocks are sufficiently small, and therefore the transport of the halide ions is fast across a great specific surface and along the short distances in the particles. Still, the observed differences in the exchange of the precipitates of different ages can be explained by different stages in the recrystallization process only.

The results of the present paper concerning the exchange with $NaNO_3$ present in the coagulating concentration show that this electrolyte otherwise causing the coagulation does not appreciably influence the aging of the precipitate which was coagulated by the isoelectric coagulation process.

Synopsis

The $AgCl^-$ exchange on precipitates coagulated in the isoelectric coagulation region at 4.7 and pCl 4.7 was measured as the fraction of the recrystallized moles of the halide (f). This fraction becomes practically constant after 26 hours of exchange on all precipitates. Three periods of the precipitate ages can be differentiated:

(a) Precipitates aged for less than 10 minutes exchange completely ($f = 80$–100%). (b) The exchange of the precipitates aged for more than 10 minutes decreases continuously and becomes (c) smaller than 5% on precipitates aged for more than 3.2 days. The addition of the $NaNO_3$ in a coagulating concentration (0.2 N) does not alter appreciably the exchange process. The exchange is slower in lower concentrations (pCl 3.5) than in higher (pCl 1) of the chloride ions. The differences in the exchange of differently aged precipitates can be explained by recrystallization. The exchange on aged (coarse) precipitates is negligible, therefore the drastic exchange of fresh precipitates might be explained either by self-diffusion into small not aged primary particles, or by recrystallization of the primary particles into the secondary aggregates via solution phase.

Zusammenfassung

Der $AgCl^-$-Austausch an gefällten Koagulaten in dem Bereich isoelektrischer Koagulation bei pAg 4,7 und pCl 4,7 wurde als Bruchteil der rekristallisierten Mole von Chlorid gemessen. Dieser Bruchteil wird nach 26 h Austausch bei allen Präzipitaten praktisch konstant. Drei Bereiche der Präzipitatalterung kann man unterscheiden: (a) Präzipitate, weniger als 10 min gealtert, tauschen vollständig aus ($f = 80$–100%). b) Der Austausch von Präzipitaten, die länger als 10 min gealtert werden, nimmt kontinuierlich ab und wird (c) kleiner als 5% für Präzipitate, die länger als 3,2 Tage gealtert sind. Zufügung von $NaNO_3$ in einer koagulierenden Konzentration (0,2 N) ändert den Austauschprozeß nicht wesentlich. Der Austausch ist für kleinere Konzentrationen an Chlor (pCl 3,5) niedriger als für höhere Konzentrationen (pCl 1). Die Unterschiede im Austausch von verschieden gealterten Ausfällungen können durch Rekristallisation erklärt werden. Der Austausch an gealterten (groben) Präzipitaten ist vernachlässigbar, so daß der besonders „drastische" Austausch an frischen Ausfällungen entweder durch Selbstdiffusion in kleine noch nicht gealterte Primärteilchen oder durch Rekristallsiation von Primärteilchen in sekundäre Aggregate über die Lösungsphase erklärt werden muß.

References

1) *Venet, A. M.* and *J. Pouradier*, J. chim. phys. **52**, 779 (1955).

2) *Kolthoff, I. M.* and *R. C. Bowers*, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1503 (1954); **76**, 1510 (1954).

3) *Murin, A. N.*, Proc. Acad. Sci. U.R.S.S. **74**, 65 (1950).

4) *Zimen, K. E.*, Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity, p. 53 (London 1951).

From the Ketjen Research Laboratories, Koninklijke Zwavelzuurfabrieken v/h Ketjen N. V., Amsterdam (Holland)

Electron Microscope Investigations on the Morphology of Aluminium Hydroxides

By L. Moscou and G. S. van der Vlies

With 20 figures

(Received November 14, 1958)

Introduction

In general, aluminium hydroxide is formed by precipitation of aluminium salts with the stoichiometric quantity of ammonia. The precipitated material can be changed into other forms of aluminium hydroxide by the action of water or dilute ammonia; this transformation process is known in literature under the name of "ageing".

The following aluminium hydroxides have been reported as products of such transformations:

Boehmite: $AlO(OH)$
Bayerite: $Al(OH)_3$
Gibbsite: $Al(OH)_3$
(Hydrargillite).

The ageing of aluminium hydroxide from various sources has been studied recently by several investigators by means of the electron microscope and by electron diffraction.

Suzuki (1) describes aluminium hydroxide precipitated from aluminium nitrate solution and ammonia and the ageing in water at 100°C. *Suzuki* observed the appearance of Boehmite fibrils, which rearrange into sheet-like hexagonal particles with tri-hydroxide diffraction patterns.

Sawamura (2) studied the ageing of aluminium hydroxide, prepared from ammonium alum, into boehmite and describes the aluminium hydroxide as well as the obtained boehmite as being composed of fibrils.

Souza Santos et al. (3) published a systematic study on the ageing of aluminium hydroxides prepared by different techniques.

The freshly prepared aluminium hydroxides were found to be morphologically similar in the electron microscope, all being composed of amorphous spherical particles.

On ageing aluminium hydroxide from ammonium alum, *Souza Santos* observed that these spherical particles change into crystalline particles having a boehmite structure.

Probably this transformation is caused by solution and crystallization of the aluminium hydroxide. A fibrous structure is suggested for these crystalline boehmite particles. On further ageing, the boehmite fibrils are described to rearrange themselves to form somatoids, having a boehmite structure. These somatoids are then gradually converted to somatoids having a bayerite structure.

The morphological transformation process, suggested by *Souza Santos*, can be schematised as follows:

spherical particles	(amorphous aluminium hydroxide)
↓	↓
fibrils	(boehmite)
↓	↓
somatoids	(boehmite)
↓	↓
somatoids	(bayerite)

Watson et al. (4) published a study on fibrous alumina, which is formed on the surface of amalgamated aluminium in contact with moist air. This method of preparation was first described by *Wislicenus* (5).

The fibrous aluminium hydroxide obtained by this method was found to consist of fibrils of varying length and about 70–80 Å in diameter. These fibrils were often observed to lie together in bundles about 200–300 Å in cross section. No crystalline structure could be detected by electron diffraction.

On ageing, *Watson* observed the appearance of a whitish, voluminous gel; upon further ageing a mixture of this gel and somatoids with a bayerite X-ray diffraction pattern was found.

In this paper, the results are presented of a further study on the morphology of amorphous aluminium hydroxides and of the aluminium hydroxides obtained by ageing.

The conversion of amorphous aluminium hydroxides to boehmite was investigated in particular.

The aluminium hydroxides were prepared by five different techniques:

A. precipitation from aluminium nitrate solution
B. 1. precipitation from ammonium alum solution
B. 2. topochemical conversion of solid ammonium alum
C. hydrolysis of amalgamated aluminium
D. hydrolysis of aluminium isopropylate.

Ageing was carried out either in water at 100°C or with dilute ammonia at 20°C or 50°C.

The products were investigated morphologically by means of the electron microscope. Their crystalline structure was studied by electron diffraction.

The aluminium hydroxide is described as amorphous when no well defined lines or bands, except those of the supporting film, can be detected in the electron diffraction pattern.

Experimental

I. Preparation of the aluminium hydroxides

(A) By precipitation from aluminium nitrate solution

1. 100 ml of a 0.1 N aluminium nitrate solution in water and 100 ml of 0.1 N ammonia were added to 100 ml of distilled water. During mixing the p_H remained between 6.9 and 7.0. After stirring the solution for 10 minutes, the precipitated gel was centrifuged and washed with distilled water to remove the NH_4^+ and NO_3^- ions.

A small part of the washed material was dried by freeze drying on an object holder for electron microscopic investigation.

2. The other part of the washed material was aged in distilled water at 100°C during 6 days. Then the material was brought on an object holder and dried by freeze drying.

(B) By precipitation from ammonium alum solution and by topochemical conversion of solid ammonium alum

1. A 0.1 N ammonium alum solution in water was precipitated with the stoichiometric quantity of 0.1 N ammonia in the presence of 0.05 N ammonium sulphate; the centrifuged precipitate was washed with distilled water and dried very quickly at 120°C.

2. Ammonium alum was topochemically converted with an excess of ammonia in the presence of ammonium sulphate.

100 gr of ammonium alum were added to a solution of 10 gr of ammonium sulphate in 70 ml of ammonia 25% and 70 ml of distilled water at 20°C. After stirring the solution for 30 minutes at 50°C, the precipitate was filtered and washed with 0.5% ammonia and with distilled water.

A small part was dried by freeze drying on an object holder.

3. The other part of the washed filtercake of B-2 was left to age in 0.5% ammonia during various periods at 50°C.

After this ageing process, the material was washed with distilled water to remove NH_4^+ ions and dried quickly at 120°C.

(C) By hydrolysis of amalgamated aluminium

1. Aluminium foil was washed with acetone, 10% sodium hydroxide solution and distilled water and amalgamated in 1% mercury chloride solution for one minute. The amalgamated aluminium foil was washed again in distilled water and in ethyl alcohol. Then the foil was placed in a *Petri* dish, which was covered with a water-moistened filter paper. The fibrils formed, were collected after 18 hours.

2. A part of this fibrous alumina was aged in distilled water at 100°C during 6 days. Then the material was dried by freeze drying on an object holder.

3. Another part of the fibrous alumina was aged in dilute ammonia ($p_H = 11.0$) at 20°C during 5 months and dried by freeze drying on an object holder.

(D) By hydrolysis of aluminium isopropylate

A hot solution of aluminium isopropylate in ethyl alcohol was poured into water of 20°C under vigorous stirring. The precipitated material was filtered and washed with ethyl alcohol and dried under vacuum at room temperature.

II. Examination by electron microscopy and electron diffraction

All samples were mounted as a drop of an aqueous suspension on silica coated object holders. To prevent ageing of the alumina during drying most samples were frozen very quickly by immersion of the objects in liquid nitrogen; the ice was evaporated under vacuum.

Some samples were dried on the object holders at 120°C.

Micrographs were made with the Siemens electron microscope, type Elmiskop I, usually at 8000 × and 40.000 × magnification and with a beam tension of 80 kV.

The samples were identified by electron diffraction at 60 kV and 80 kV in the same electron microscope.

Results

(A) Aluminium hydroxides obtained by the precipitation of aluminium nitrate

The non-aged precipitate, examined by electron diffraction, shows an amorphous nature (fig. 1).

Electron diffraction patterns of aluminium hydroxides obtained by precipitation of aluminium nitrate

Fig. 1. Freshly precipitated aluminium hydroxide (see fig. 3)
Fig. 2. Aluminium hydroxide that was aged for one day in water at 100°C (see fig. 4)

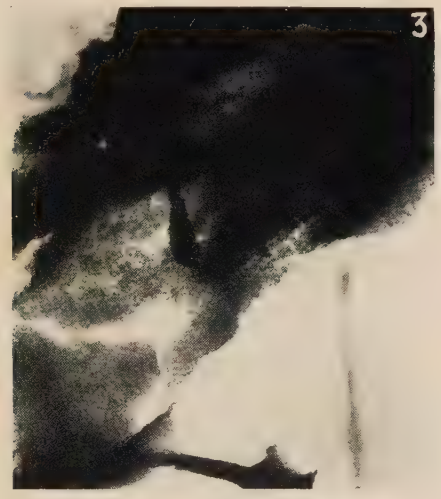


Fig. 3. Amorphous aluminium hydroxide, precipitated from aluminium nitrate, × 26,000

Fig. 4. Aluminium hydroxide from aluminium nitrate, aged for one day in water at 100°C, × 26,000

This amorphous aluminium hydroxide is composed of spherical particles of about 100 to 300 Å in diameter (fig. 3). The amorphous aluminium hydroxide that was aged for one day in water at 100°C, shows very large, thin sheets which seem to be built up of a network of fibrils. In some sheets the fibrils lay parallel to each other (fig. 4), in other sheets the fibrils are interwoven in all directions (fig. 5). Electron diffraction patterns indicate the presence of boehmite (fig. 2). No marked difference was found between samples aged for one day and samples aged for six days.

(B) Aluminium hydroxides obtained by precipitation of ammonium alum and by topochemical conversion of solid ammonium alum

The electron diffraction pattern of the non-aged aluminium hydroxide prepared from a stoichiometric quantity of ammonia and ammonium alum solution shows that the precipitate is fully amorphous (fig. 6). This aluminium hydroxide is composed of spherical particles with a diameter of about 200 Å (fig. 9). Non-aged aluminium hydroxide prepared by conversion of solid ammonium alum with an excess of ammonia shows an electron diffraction pattern having boehmite lines (fig. 7).

Amorphous aluminium hydroxide could never be prepared in this way. In the electron microscope, using low magnifications, the observed boehmite seems to be composed of fibrils (fig. 10). Using high magnifications however, this boehmite appears to be built up of very thin sheets, irregularly agglomerated to larger particles (fig. 11).

Fig. 5. Aluminium hydroxide from aluminium nitrate, aged for one day in water at 100°C, × 11,000

Electron diffraction patterns of aluminium hydroxides obtained by precipitation of ammonium alum and by topochemical conversion of solid ammonium alum

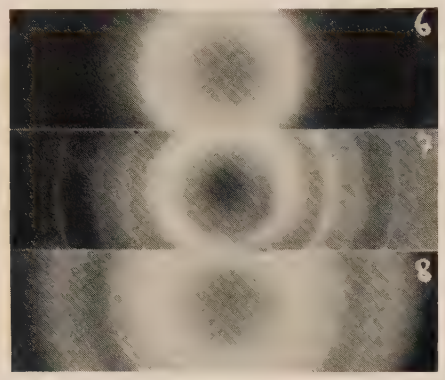


Fig. 6. Aluminium hydroxide precipitated with the stoichiometric quantity of ammonia (see fig. 9)

Fig. 7. Aluminium hydroxide prepared by conversion of solid ammonium alum with an excess of ammonia (see fig. 10)

Fig. 8. Aluminium hydroxide aged for four hours in 0.5% ammonia (see fig. 12)

On ageing the above gel in 0.5% ammonia for various periods, increasing amounts of somatoids were found (fig. 12).

In the electron diffraction patterns of all samples containing somatoids, bayerite lines are present (fig. 8).

(C) Aluminium hydroxide prepared by hydrolysis of amalgamated aluminium

The electron diffraction patterns show that freshly grown fibrous aluminium hydroxide is amorphous (fig. 13).

This aluminium hydroxide is composed of long fibrils having a diameter of 70–80 Å (fig. 16).

Fibrous aluminium hydroxide that was aged in water for one day at 100 °C is found to consist of thin sheets of varying dimensions (fig. 17). The diffraction patterns show the presence of boehmite (fig. 14).

Longer ageing, up to 6 days, did neither change the appearance of the material nor its diffraction pattern.

Amorphous fibrous aluminium hydroxide, aged for 5 months in ammonia at p_H 11.0 and 20 °C, is found to contain a large number of somatoids mixed with sheet-like

Fig. 10. Aluminium hydroxide prepared by conversion of solid ammonium alum with an excess of ammonia. × 26.000

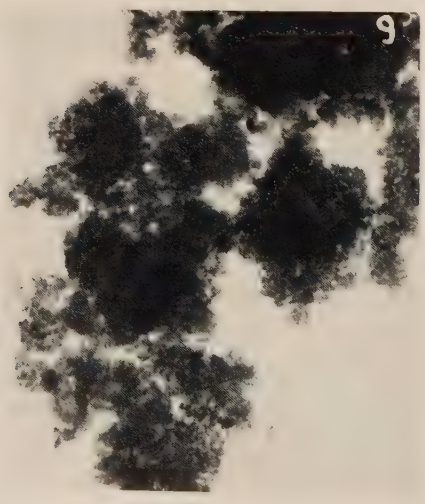


Fig. 9. Aluminium hydroxide precipitated from ammonium alum with the stoichiometric quantity of ammonia. × 26.000

Fig. 11. Aluminium hydroxide prepared by conversion of solid ammonium alum with an excess of ammonia. × 80.000

material (fig. 18). Bayerite lines are found in the diffraction pattern (fig. 15).

(D) Aluminium hydroxide prepared by hydrolysis of aluminium isopropylate

The electron diffraction pattern of this material shows sharp boehmite lines (fig. 19).

This boehmite was found to consist of thin sheets which are agglomerated to larger particles (fig. 20).

Discussion

(A) Aluminium hydroxide prepared by precipitation of aluminium nitrate

The amorphous precipitate is composed of spherical particles having diameters of about 100–300 Å.

Ageing results in the formation of fibrils with diameters of about 100 Å which appear to be the components of the subsequently formed boehmite sheets. No samples containing only fibrils and no boehmite sheets could be found; therefore it could not be established whether the fibrils have an amorphous or a boehmite structure.

Electron diffraction patterns of aluminium hydroxides prepared by hydrolysis of amalgamated aluminium

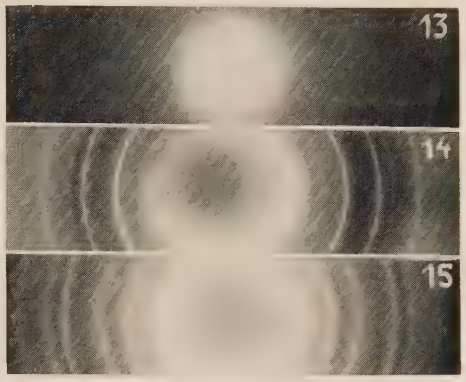


Fig. 13. Aluminium hydroxide prepared by hydrolysis of amalgamated aluminium (see fig. 16)

Fig. 14. Aluminium hydroxide that was aged in water for one day at 100°C (see fig. 17)

Fig. 15. Aluminium hydroxide that was aged in ammonia at p_H 11.0 for 5 months at 20°C (see fig. 18)

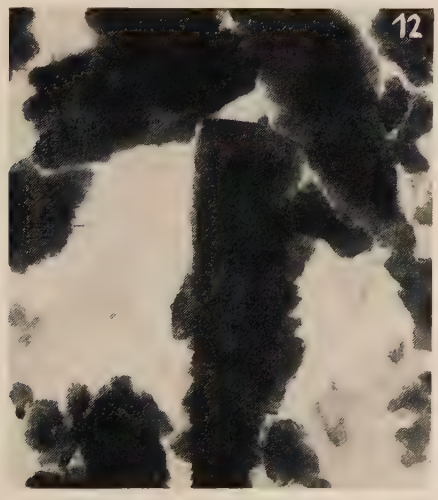


Fig. 12. Aluminium hydroxide prepared by conversion of solid ammonium alum with an excess of ammonia. Aged for four hours in 0.5% ammonia, × 26,000

Fig. 16. Aluminium hydroxide prepared by hydrolysis of amalgamated aluminium, × 26,000

(B) Aluminium hydroxides prepared by precipitation from ammonium alum and by topochemical conversion of solid ammonium alum

Concerning the amorphous aluminium hydroxide, our results are fully in agreement with those of *Souza Santos* et al. (3); however, as regards the boehmite, there are some differences with the work published by *Sawamura* (2), *Souza Santos* et al. (3) and *Suzuki* (1).

Using an excess of ammonia during the conversion of solid ammonium alum, amorphous aluminium hydroxide was never found, probably because of the relatively high rate of transformation of amorphous aluminium hydroxide to boehmite under these conditions. The observed boehmite is composed of thin sheets which are agglomerated to larger fragments with a very airy structure. Stereoscopic micrographs confirm this conclusion.

It has not been possible to measure the average sizes of the sheets in an exact way, as they are highly agglomerated. In some cases sheets with a length of 1.000 Å were observed.

We have not succeeded in estimating the thickness of the sheets. In literature (1, 2, 3) this type of boehmite is described as being composed of fibrils; it is probable however, that the micrographs on which this conclusion is based did not give such a high resolution that the very thin sheets could be detected.

The method of drying of the washed boehmite was found to have a great influence on its morphology. Whenever the SO_4^--ions are not removed by washing with dilute ammonia, the rate of ageing to somatoids is very low; when the gel is washed free from sulphate with dilute ammonia and the excess ammonia is removed by washing with distilled water, the structure is relatively unstable.

Fig. 19. Electron diffraction pattern of aluminium hydroxide prepared by hydrolysis of aluminium isopropylate (see fig. 20)

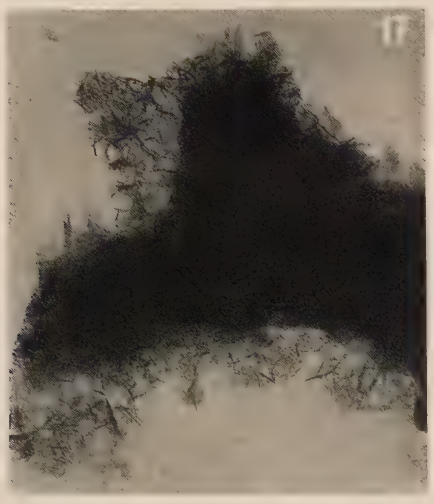


Fig. 17. Aluminium hydroxide prepared by hydrolysis of amalgamated aluminium; aged in water for one day at 100°C, × 26,000

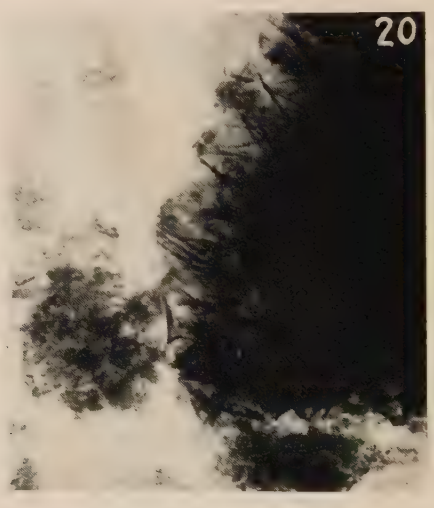


Fig. 20. Aluminium hydroxide prepared by hydrolysis of aluminium isopropylate, × 80,000

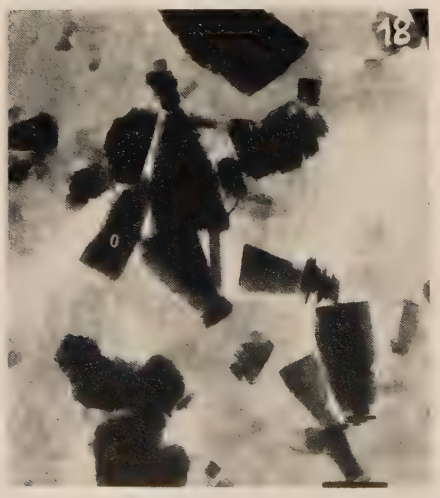


Fig. 18. Aluminium hydroxide prepared by hydrolysis of amalgamated aluminium; aged in ammonia at p_H 11,0 for 5 months at 20°C, × 26,000

In many cases when such a washed gel was slowly dried at 120°C some somatoids having a bayerite diffraction pattern were found to be formed. Possibly this ageing is due to minor quantities of ammónia remaining in the gel.

In order to obtain consistent results, a fast drying technique should be used.

Two methods of fast drying were compared: a single drop of washed gel placed on an object holder was dried:

(a) in an oven at 120°C
(b) by freeze drying.

In both cases the morphology and the structure were found to be the same. The second method seems to give more airy conglomerates of boehmite sheets than the first method.

After ageing a boehmite gel in 0.5% ammonia, somatoids were found. In slightly

aged samples, having a low concentration of somatoids, the electron diffraction patterns indicated that in all samples some bayerite was present.

We did not succeed in preparing samples containing somatoids, giving a pure boehmite diffraction pattern.

Accordingly, the existence of boehmite somatoids, as suggested by *Souza Santos* et al., is not confirmed by our investigations.

(C) Aluminium hydroxide prepared by hydrolysis of amalgamated aluminium

The examined fibrous alumina, which is amorphous for electrons, is fully in accordance with the results published by *Watson* (4). Long fibrils with a diameter of 70–100 Å, which are often bundled into larger fibres, are observed.

After ageing this fibrous alumina for one day in water at 100 °C, the observed material showed sheets of a boehmite structure, with about the same dimensions as observed in boehmite from ammonium alum.

(D) Aluminium hydroxide prepared by hydrolysis of aluminium isopropylate

Boehmite prepared by hydrolysis of aluminium isopropylate showed a similar morphology as that obtained from ammonium alum and from amalgamated aluminium.

Conclusions

(1) Amorphous aluminium hydroxide precipitated from ammonium alum and aluminium nitrate is composed of spherical particles.

(2) Amorphous aluminium hydroxide prepared from amalgamated aluminium has a fibrous nature.

(3) Boehmite prepared by four different techniques is composed of a network of thin sheets in all cases.

(4) Somatoids having a pure boehmite structure could not be detected.

Acknowledgements

The authors wish to thank the management of the Koninklijke Zwavelzuurfabrieken v/h Ketjen N.V. for their permission to publish the above results and Prof. Dr. *J. H. de Boer* and Mr. *B. C. Lippens* for their helpful advice.

Summary

The results are given of an investigation by means of the electron microscope and electron diffraction of the morphology of amorphous aluminium hydroxide and boehmite.

The ageing process of amorphous aluminium hydroxide prepared from aluminium nitrate, ammonium alum and amalgamated aluminium was studied.

Zusammenfassung

Untersuchungen im Elektronenmikroskop und mit Elektronenbeugung über die Morphologie vom amorphen Aluminiumhydroxyd und Böhmit werden beschrieben.

Die Alterung von amorphem Aluminiumhydroxyd, hergestellt aus Aluminiumnitrat, Ammoniumalaun und amalgamiertem Aluminium wurde untersucht.

References

1) *Suzuki, S.*, Kolloid-Z. **156**, 67 (1958).
2) *Sawamura, H.*, J. Sci. Res. Inst. **46**, 15 (1952).
3) *Souza Santos, P., A. Vallejo-Freire* and *H. L. Souza Santos*, Kolloid-Z. **133**, 101 (1953).
4) *Watson, J. H. L., A. Vallejo-Freire, P. Souza Santos* and *J. Parsons*, Kolloid-Z. **154**, 4 (1957).
5) *Wislicenus, H.*, Kolloid-Z. **2**, 11 (1908).

Studies on the Coagulation of Lyophobic Sols by 'Neutralising' Ions

Part II. The Coagulation of Metal Salt Sols Peptised by the Metathetic Ion

By A. Packter (Middlesex))*

With 4 figures and 4 tables

(Received December 30, 1958)

Introduction

In this (and succeeding papers) we study further the mechanism of coagulation of lyophobic sols of different types, by electrolytes that can remove the peptising ion by precipitation, chelation or neutralisation; we have reassessed earlier data for such systems in light of the *Verwey-Overbeek* theory, as recently extended by the author (1).

In this paper, we have studied the coagulation of insoluble metal salt and metal ammine salt sols, peptised by the metathetic ion; previous work on these systems has been very extensive (2) to (7), (8) to (12), but the results not been explained by any quantitative theory. Indeed, few authors have clearly distinguished between such

*) Dr. *A. Packter*, B. Sc., A.R.I.C., 106 Howberry Road, Canons Park, Middlesex, England.

precipitating electrolytes and other coagulants. We have investigated then the factors that influence the coagulation values for coagulation of these sols by precipitating, etc. electrolytes, in particular the variation of this value (and hence the 'efficiency' of the coagulation) with variation of sol and peptising ion concentration, and of the type of coagulant. These more detailed studies confirm that coagulation by these electrolytes is seldom completely due to reduction of surface potential by removal of the peptising ion [Cf. (1)]. Coagulation values are generally lowest for coagulation by electrolytes that can form very insoluble precipitates or very stable chelates with the peptising ion. The actual interaction that results in surface potential reduction is best explained by a mass-action equilibrium; but the equilibrium constants are seldom related to the solubility product of the peptisor-coagulant salt. The interaction of coagulant with excess peptisor in the bulk of the solution will also modify coagulation values at high peptisor-sol concentration ratios.

Experimental Data

In this paper, we have reassessed the extensive data published to date on the coagulation by precipitating, etc. ions of simply insoluble metal salt sols and metal ammine salt sols, peptised by the metathetic ion, (2) to (12).

We have studied in greater detail the factors that influence the variation of stability with concentration of the coagulant, and in particular the coagulation values for rapid coagulation. The efficiency of any coagulation – as measured by the fall in stability per unit coagulant concentration—varies in turn, for any sol, inversely as the coagulation value.

A. Metal Salt Sols

Insoluble metal salt sols, when prepared by metathesis, are peptised by slight excess of the reacting ions (2) to (7).

a) Variation of the Coagulating Electrolyte. Coagulation Values, etc.

The stability of sols coagulated by precipitating etc. electrolytes falls to $\log W = 0$ (for rapid coagulation) at the coagulating value $c_e = \bar{c}_e$.

The surface charge and potential are in turn reduced from σ_0 to $\sigma_0(1-\alpha)$, and from $(\psi_\delta)_0$ to $(\psi_\delta)_0(1-\alpha)$ respectively, where the values of α and $(1-\alpha)$ are determined by the 'neutralising' power of the coagulant for the adsorbed peptising ion. α measures the fraction of the coagulation caused by reduction in surface potential, while $(1-\alpha)$ measures that caused by double layer compression (1, 13).

We have first studied the variation of $\bar{c}_e$ values and $(1-\alpha)$ values for equivalent sols (at peptisor-sol concentration ratio $c_p/c_s = 1$), coagulated by different precipitating electrolytes.

Typical results are presented in table 1, together with the solubility product for the corresponding peptising ion—coagulant pair.

$(1-\alpha)$ values are determined from $\bar{c}_e$ values according to the relation,

$$(1-\alpha) = \sqrt[4]{\frac{\bar{c}_e}{|\bar{c}_e|\,dl}}, \qquad [1]$$

where $|\bar{c}_e|\,dl$ is the coagulation value for the coagulation of the particular sol by ions of the same valency (v), that coagulate by double layer compression only. (For such systems, $(1-\alpha) = 1.00$).

According to the *Verwey-Overbeek* theory, the coagulation values for sols coagulated by divalent and trivalent ions should be of the order of $\frac{1}{2^6}$ and $\frac{1}{3^6}$ fold lower respectively than those for coagulation by simple monovalent electrolytes (13). Therefore, for $v = 1$, we have generally taken,

$$|\bar{c}_e|\,dl = |\bar{c}_e|_{K^+} \quad \text{or} \quad |\bar{c}_e|_{NO_3'},$$

for $v = 2$,

$$|\bar{c}_e|\,dl = \frac{|\bar{c}_e|_{K^+}}{2^6} = \frac{|\bar{c}_e|_{K^+}}{64} \text{ etc.},$$

for $v = 3$,

$$|\bar{c}_e|\,dl = \frac{|\bar{c}_e|_{K^+}}{3^6} = \frac{|\bar{c}_e|_{K^+}}{729} \text{ etc.}$$

All $\bar{c}_e$ values are expressed in gm. equivalents par l.

Very generally, the $\bar{c}_e$ values decrease with decrease in solubility product of the peptising ion-coagulant salt, and are lowest for coagulation by electrolytes that

Table 1

Coagulation of Insoluble Metal Salt Sols by Precipitating Ions. $\bar{c}_e$ Values at $c_p/c_s = 1$

Variation of the Coagulant

	Coagulant.	Soly. Prod. of Coagulant-Peptisor Ion pair	$\bar{c}_e$	$(1-\alpha) = \sqrt[4]{\frac{\bar{c}_e}{\lvert\bar{c}_e\rvert\,dl}}$
		A. Coagulation by Monovalent Ions		
Sb_2S_3 Sol A/2. (2)	K^+	—	$\lvert\bar{c}_e\rvert dl\, 95.0 \cdot 10^{-3}$	1.00
	Me Blue$^+$	n. d.	1.9	0.38
	Strychnine$^+$	n. d.	1.2	0.33
	Quinine$^+$	n. d.	0.2	0.21
$Fe(OH)_3$ Sol A/2. (4)	Cl'	$\gg 1.0$	$\lvert\bar{c}_e\rvert dl = 45.4 \cdot 10^{-3}$	1.00
	Br'	$\gg 1.0$	45.4	1.00
	I'	—	45.4	1.00
	NO_3	$\gg 1.0$	33.3	0.92
	CH_3COO'	$< 10^{-24}$	0.56	0.33
	$H \cdot COO'$	$c\ 10^{-10}$	0.29	0.27

Table 1 (Continued)

	Coagulant	Soly. Prod. of Coagulant-Peptisor Ion pair	$\bar{c}_e$	$(1-\alpha) = \sqrt[4]{\frac{\bar{c}_e}{\lvert\bar{c}_e\rvert dl}}$
	A. Coagulation by Monovalent Ions (Continued)			
AgBr Sol* (5)	NO_3'	$\gg 1.0$	$\lvert\bar{c}_e\rvert dl = 15.0 \cdot 10^{-3}$	1.00
($c_s = 0.2 \cdot 10^{-3}$ N)	ClO_4'	> 1.0	5.0	0.76
	ClO_3'	0.5	2.1	0.61
	$CH_3 \cdot COO'$	0.06	1.5	0.57
	$C_2H_5 \cdot COO'$	0.05	1.2	0.53
	$C_3H_7 \cdot COO'$	0.03	1.1	0.52
	$C_4H_9 \cdot COO'$	0.015	0.8	0.48
	$C_6H_5 \cdot COO'$	0.010	0.5	0.41
$CuCrO_4$ Sol* (7)	NO_3'	$\gg 1.0$	$\lvert\bar{c}_e\rvert dl = 100.10^{-3}$	1.00
($c_s = 0.5 \cdot 10^{-3}$ N)	CNS'	$1.7 \cdot 10^{-11}$	3.5	0.44
	HS'	$8.5 \cdot 10^{-45}$	2.5	0.39
	Oxinate′	1.10^{-20}	0.5	0.26
	Oleate′	$< 10^{-20}$	0.2	0.21
	B. Coagulation by Divalent Ions			
$Mn(OH)_2$ Sol A/2 (2)			$\frac{\lvert\bar{c}_e\rvert K^+}{64} = 0.120$	
	Ba^{++}	> 1.0	0.090	0.91
	Sr^{++}	$8 \cdot 10^{-3}$	0.065	0.85
	Ca^{++}	$4 \cdot 10^{-4}$	0.031	0.71
	Pb^{++}	$1 \cdot 10^{-6}$	0.027	0.68
$Fe(OH)_3$ Sol A/2 (2)			$\frac{\lvert\bar{c}_e\rvert K^+}{64} = 2.50 \cdot 10^{-3}$	
	Ca^{++}	$4 \cdot 10^{-4}$	2.50	1.00
	Sr^{++}	$8 \cdot 10^{-3}$	1.38	0.87
	Zn^{++}	$2 \cdot 10^{-17}$	0.39	0.67
	Hg^{++}	n. d.	0.24	0.55
	Mn^{++}	$2 \cdot 10^{-13}$	0.08	0.41
As_2S_3 Sol A (4)			$\frac{\lvert\bar{c}_e\rvert K^+}{64} = 2.00 \cdot 10^{-3}$	
	Zn^{++}	$1 \cdot 10^{-23}$	2.70	0.99
	Cd^{++}	$4 \cdot 10^{-29}$	1.98	0.90
	Ca^{++}	> 1.0	1.84	0.89
	Mg^{++}	> 1.0	1.84	0.89
	Mn^{++}	$1 \cdot 10^{-5}$	1.66	0.86
	Ba^{++}	> 1.0	1.34	0.81
	Sr^{++}	> 1.0	1.08	0.77
Ag Br Sol* (5), (7)			$\frac{\lvert\bar{c}_e\rvert NO_3'}{64} = 0.23 \cdot 10^{-3}$	
($c_s = 0.2 \cdot 10^{-3}$ N)	SO_4''	$3 \cdot 10^{-2}$	1.0	> 1.00 (i. e. repeptised)
	CrO_4''	$2 \cdot 10^{-12}$	0.20	0.95
	$HAsO_3''$	$2 \cdot 10^{-18}$	0.10	0.82
	$HAsO_2''$	$2 \cdot 10^{-21}$	0.05	0.70
Ag HA_sO_4 Sol* (7)			$\frac{\lvert c_e\rvert K^+}{64} = 1.5 \cdot 10^{-3}$	
($c_s = 1.0 \cdot 10^{-3}$ N)	Ca^{++}	$7 \cdot 10^{-19}$	0.25	0.65
	Ba^{++}	$8 \cdot 10^{-51}$	0.15	0.57
	Pb^{++}	$6 \cdot 10^{-18}$	0,10	0.51
	Cu^{++}	$8 \cdot 10^{-36}$	0.05	0.44
	C. Coagulation by Trivalent Ions			
$Fe(OH)_3$ Sol A/2 (2)			$\frac{\lvert\bar{c}_e\rvert NO_3'}{729} = c\ 3.0 \cdot 10^{-3}$	
	$Fe(CN)_6'''$	$< 10^{-24}$	0.75	0.38
	Citrate′′′	$c\ 10^{-12}$	0.70	0.37
$Al(OH)_3$ Sol 2 A (2)			$\frac{\bar{c}_e\rvert NO_3'}{729} = c\ 3.0 \cdot 10^{-3}$	
	$Fe(CN)_3'''$	$< 10^{-24}$	0.72	0.37
	Citrate′′′	$c\ 10^{-12}$	0.65	0.36

* Undialysed Sols

can form very insoluble precipitates; many systems however show exceptions to this relation.

Further, even for systems with extremely low solubility products, $(1-\alpha)$ values may seldom be lower than 0.40.

b) Variation of Sol Concentration

We have studied the effect of increase in sol concentration (c_e) on the $\bar{c}_e$ values etc. Some typical results are presented in table 2.

Table 2

Coagulation of Insoluble Metal Salt Sols by Precipitating Ions

$\bar{c}_e$ Values at $c_p/c_s = 1$

Variation of Sol Concentration

	$\bar{c}_e$	$\frac{\bar{c}_e}{c_s}$	$(1-\alpha)$
a) $Fe(OH)_3$ Sols coagulated by Mn^{++} (2)			
Sol A/2	$0.080 \cdot 10^{-3}$	0.027	0.41
A	0.159	0.027	0.47
2 A	0.178	0.015	0.49
b) $Fe(OH)_3$ Sols coagulated by Hg^{++} (2)			
Sol A/2	$0.24 \cdot 10^{-3}$	0.080	0.55
A	0.39	0.065	0.61
2A	0.75	0.065	0.65
c) As_2S_3 Sols coagulated by Ba^{++} (4)			
Sol A	$1.34 \cdot 10^{-3}$	0.27	0.81
5A/3	1.55	0.16	0.86
5A/2	1.75	0.09	0.88
d) Cu CrO_4 Sols coagulated by Oleate′ (7)			
0.0005 N Sol	$0.2 \cdot 10^{-3}$	0.4	0.21
0.001 N	0.3	0.3	0.31
0.002 N	0.4	0.2	0.35

The $(1-\alpha)$ values increase significantly with increasing sol concentration. $\bar{c}_e$ values increase but the $\bar{c}_e/c_s$ ratio generally decreases with increases in c_s.

c) Variation of the Peptising Ion Concentration

In any sol system prepared by metathesis, increase in the concentration of peptising ion—i. e. in the c_p/c_s ratio—leads to increase in $|c_p'|_0$, the initial adsorbed peptising ion before the coagulation: $|c_p'|_0$ varies with c_p/c_s according to an adsorption isotherm (14, 15).

We have studied the coagulation of sols peptised at different c_p/c_s ratios.

Typical results for the variation of $\bar{c}_e$ values (at rapid coagulation and neutralisation of all the adsorbed peptising ion) with the c_p/c_s ratios are presented in figs. 1a, b. $\bar{c}_e$ generally increases with c_p/c_s (and thence with $|c_p'|_0$) to some asymptotic value, according to a typical adsorption isotherm, and then increases further only slowly.

We note that the slope of the initial straight line portion of such $\bar{c}_e$—c_p/c_s curves are approximately the same for any sol coagulated by a series of different electrolytes [cf. (5)].

The $\bar{c}_e$ values for coagulation of sols by precipitating ions do not, however, increase with c_p/c_s to as great an extent as the $|\bar{c}_e|dl$ values for coagulation by simple electrolytes.

The $\bar{c}_e/|\bar{c}_e|dl$ ratio and $(1-\alpha)$ values therefore decrease with c_p/c_s. Some typical results for this effect are presented in fig. 2. Generally, $(1-\alpha)$ values decrease to < 0.20, in systems of high c_p/c_s ratios.

For any sol, coagulated by a series of electrolytes, the $(1-\alpha)$ — c_p/c_s curves are similar.

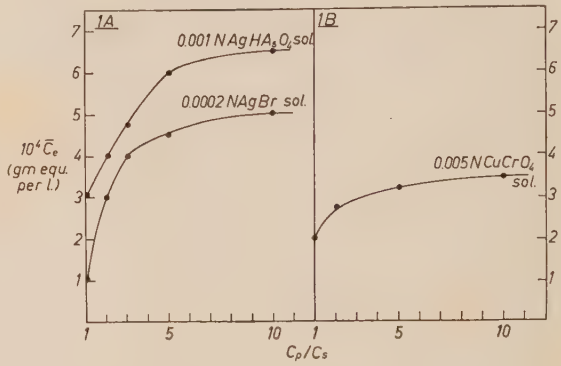


Fig. 1. Coagulation of Silver and Copper Salt Sols by Precipitating Ions (7). Variation of Coagulation Value with Peptising Ion Concentration

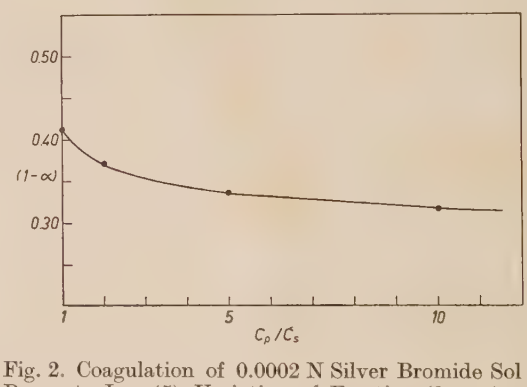


Fig. 2. Coagulation of 0.0002 N Silver Bromide Sol by Benzoate Ion. (5). Variation of Fraction $(1-\alpha)$ with Peptising Ion Concentration

II. Metal Ammine Salt Sols

The preparation of these sols (by metathesis of a metal salt with excess ammonium hydroxide) has been described in several papers. They are generally peptised by adsorption of ammonium or metal ammine cation; and addition of ammonia at $c_p/c_s = c_p^*/c_s$ leads to formation of sols stable for > 24 hours (8) to (12).

They are coagulated by chelating or neutralising ions. (6, 11, 12).

a) Variation of the Coagulating Electrolyte. Coagulation Values, etc. for Chelating Cations

We have studied the variation of $\bar{c}_e$ values for coagulation of undialysed sols by different metal cations that chelate with ammonia [cf. (6, 7)]. The $\bar{c}_e$ values (at any c_p/c_s ratio) do not vary significantly with change in the coagulant. For sols of $c_s = 0.5$ to $2.0 \cdot 10^{-3}$ N, the $\bar{c}_e$ values are similar to those observed for coagulation of the corresponding simple metal salt by powerful precipitants; but the more concentrated metal ammine salts are relatively more stable.

Some typical results for silver and copper ammine salts are presented in table 3.

($\bar{c}_e$ values are, as before, expressed in gm. equ. per l.)

Table 3

Coagulation of 0.005 N Metal Ammine Salt Sols by Chelating and Neutralising Ions (6, 12)

$\bar{c}_e$ *Values at* $c_p/c_s = c_p^*/c_s$

	Coagulation by Ag^+ ions		Coagulation by H^+ ions	
	$\bar{c}_e$	$(1-\alpha)$	$\bar{c}_e$	$(1-\alpha)$
Silver ammine oxalate sol	0.0030	0.13	0.0045	0.14
Silver ammine chromate sol	0.0020	0.12	0.0035	0.13
Silver ammine arsenate sol	0.0020	0.12	0.0030	0.13
Silver ammine chloride sol	0.0125	0.34	0.0150	0.35
Copper pyridine thiocyonate sol	0.0050	0.15	0.0090	0.17
Copper pyridine ammine chromate sol	0.0100	0.32	0.0200	0.38

For any series of ammine salts, the $\bar{c}_e$ values (at $c_p/c_s = c_p^*/c_s$) increase in the inverse order of the solubility of the original metal salt.

The $(1-\alpha)$ values are generally < 0.30 for this type of sol.

Neutralising Cations

Metal ammine salt sols may also be coagulated by weak organic acids; i. e. by neutralisation of the adsorbed peptisor by H^+ ions (12). At any c_p/c_s ratio, the stability of the sols in presence of a particular concentration of coagulant is appreciably higher for the addition of H^+ ions; and the final $\bar{c}_e$ values are greater than those observed for coagulation by chelating ions.

$(1-\alpha)$ values are then also higher.

Some typical results are presented in table 3.

b) Variation of Sol Concentration

We have studied the effect of increases in sol concentration on the $\bar{c}_e$ values, etc. Over a wide range of sol concentrations, $\bar{c}_e$ values increase linearly with c_s [cf. (6), (12)].

Some typical results are presented in table 4.

Table 4

Coagulation of Silver Ammine Chromate Sols by H^+ ion (12)

$\bar{c}_e$ Values at $c_p/c_s = c_p^*/c_s$

Variation of Sol Concentration

	$\bar{c}_e$	$\frac{\bar{c}_e}{c_s}$	$(1-\alpha)$
0.002 N Sol.	0.0014	0.70	0.11
0.005 N Sol.	0.0035	0.70	0.13
0.010 N Sol.	0.0070	0.70	0.15
0.020 N Sol.	0.0140	0.70	0.18

c) Variation of the Peptising Ion Concentration

i) Neutralisation of the Peptising Ion

For systems at $c_p/c_s = 1$, we have found that the amount of peptising ion $(c_p)_{equ}$ neutralised during a coagulation, varies with the concentration of coagulant according to the relation (1),

$$\frac{(c_p)_{equ}}{c_s} = \left(\frac{b}{P}\right)\frac{c_e}{c_s} \,. \qquad [2]$$

We have observed the same relation for metal ammine salt sols over a wide range of c_p/c_s ratios. Refer to figs. 3, 4, Insets. The efficiency of coagulation as measured by b/P decreases markedly as c_p/c_s increases.

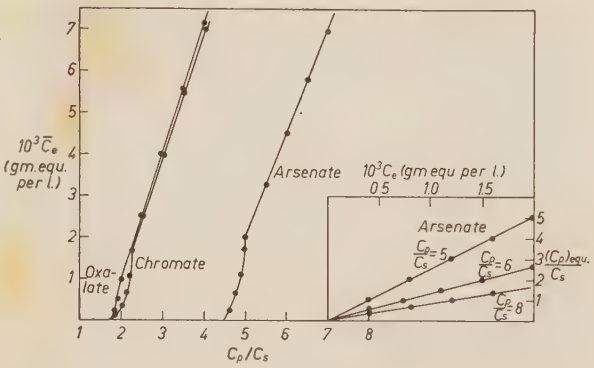


Fig. 3. Coagulation of 0.005 N Silver Ammine Salt Sols by Chelating Ions (6, 12). Variation of Coagulation Values with Peptising Ion Concentration

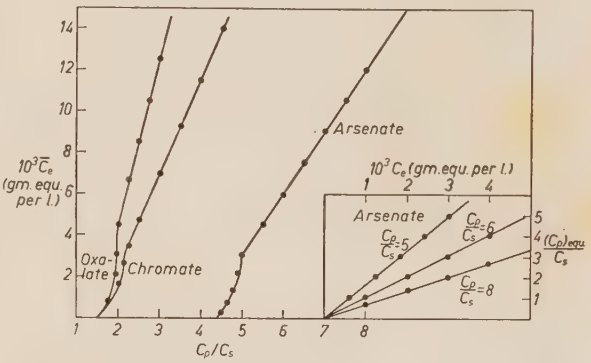


Fig. 4. Coagulation of 0.005 N Silver Ammine Salt Sols by Neutralising Ions (6, 12). Variation of Coagulation Values with Peptising Ion Concentration

ii) Coagulation Values etc.

Typical results for the variation of $\bar{c}_e$ values with c_p/c_s ratio are presented in figs. 3, 4.

The stability of metal ammine salt sols to chelating ions is very low at $c_p/c_s = 0 - 0.8\ c_p^*/c_s$, but the final values then increase rapidly over the range $0.8-1.0\ c_p^*/c_s$ (6, 11).

On further addition of peptisor, $\bar{c}_e$ then increases directly with c_p/c_s; the efficiency of coagulation decreases as the amount of excess peptisor in the bulk of the sol system increases.

Similar results are observed for coagulation by H^+ ion.

The interaction of the coagulant ions with the excess of peptisor is so great that it completely nullifies any enhanced interaction of the coagulant with the increased concentration of adsorbed peptisor on the sol surface. $\bar{c}_e$ values increase far more rapidly than $\left|\bar{c}_e\right| dl$ values (for coagulation by e. g. K^+ ions) and the fraction $(1-\alpha)$ actually increases with c_p/c_s.

Discussion

General

Težak (5) has proposed that coagulation by precipitating ions is mainly due to removal of adsorbed peptising ion by precipitation, and that the coagulation values are directly related to the solubility products

of the peptising ioncoagulant pair. Our more detailed study has shown that this hypothesis is too simplified. Even for coagulation by the most powerful precipitants the surface potential is seldom reduced to below forty per cent of its original value; while coagulation of many sols by divalent and trivalent ions is still mainly due to double layer compression, i. e. the mechanism proposed for coagulation by simple electrolytes (1, 13).

There is indeed no exact correlation of $\bar{c}_e$ values with solubility product, since $(1-\alpha)$ values may still be very large in systems for which these constants may be very low (e. g. $\ll 10^{-10}$), and for which one would expect complete precipitation of the adsorbed peptising ion on addition of a minimum excess of coagulant. Furthermore, contrary to the mass-action relation that defines solubility product, the observed reduction in surface potential [as measured by $(1-\alpha)$], at $c_e = \bar{c}_e$, tends to decrease only slightly with increasing c_p/c_s ratios, and increasing initial adsorbed peptising ion concentration. Most likely a coagulant-peptising ion salt is precipitated at the sol micelle surface, but this 'interfacial precipitation' may differ for many salts, from ordinary bulk precipitation from a supersaturated solution.

Actually for coagulation by any precipitation etc. equilibrium of the type,

$$\begin{array}{lllll} q\,P^{p'} + p\,Q^{q'} & \leftrightharpoons & P_q\,Q_p & & \\ |\,c_{p'}|_0 & c_e & — & & \\ |\,c_{p'}|_0\,(1-\alpha) & c_e - \dfrac{q}{p}\,|\,c_{p'}|_0\,\alpha & |\,c_{p'}|_0\,\alpha\,, & & [3] \end{array}$$

there is rarely ever any excess of the ion salt $P_q Q_p$ present. We therefore propose that the experimental results are most generally described by the mass-action relation,

$$\frac{[P]^q\,[Q]^p}{[P_q\,Q_p]} = K\,, \qquad [4a]$$

rather than by the simplified relation,

$$[P]^q\,[Q]^p = \text{Solubility product}\,. \qquad [4b]$$

If $|\,c_{p'}|_0$, c_e are the original concentrations of P, Q and $|\,c_{p'}|_0\ (1-\alpha)$, $\left(c_e - \dfrac{q}{p}\,|\,c_{p'}|_0\,\alpha\right)$ are the concentrations after interaction, then

$$\frac{q\,|\,c_{p'}|_0\,\alpha}{q\,|\,c_{p'}|_0\,(1-\alpha)\cdot[p\,c_e - q\,|\,c_{p'}|_0\,\alpha]} = K. \qquad [5]$$

When $p\,c_e \gg q\,|\,c_{p'}|_0\,\alpha$,

$$\frac{q\,|\,c_{p'}|_0\,\alpha}{p\,q\,|\,c_{p'}|_0\,(1-\alpha)\,c_e} = \frac{\alpha}{p\,(1-\alpha)\,c_e} = K. \qquad [6]$$

Then at $c_e = \bar{c}_e$,

$$\alpha = \frac{p\,K\,\bar{c}_e}{p\,K\,\bar{c}_e + 1}\,. \qquad [7]$$

For high K values, $(K\,\bar{c}_e > 10)$,

$$(1-\alpha) \doteq \frac{1}{p\,K\,\bar{c}_e}\,. \qquad [8]$$

For formation of an *ion-pair* according to the equilibrium,

$$P^{p'} + Q^{q+} \leftrightharpoons [PQ]^{(p-q)'}, \qquad [9a]$$

or

$$P^{p'} + Q^{q+} \leftrightharpoons [PQ]^{(q-p)+}, \qquad [9b]$$

equations [7, 8] become

$$\alpha = \frac{K\,\bar{c}_e}{K\,\bar{c}_e + 1}\,; \qquad [10]$$

and at high K values,

$$(1-\alpha) \doteq \frac{1}{K\,\bar{c}_e + 1}\,. \qquad [11]$$

In our earlier work (1), we have shown that in equivalent sols, $\bar{c}_e$ values (for rapid coagulation), correspond to the removal of an equivalent amount of adsorbed peptising ion. More generally, at c_p/c_s ratios > 1, $\bar{c}_e$ will vary with c_p according to a relation of the form,

$$\bar{c}_e = \bar{a}_1\,|\,c_{p'}|_0 + \bar{a}_2\,[c_p - |\,c_{p'}|_0]\,, \qquad [12]$$

where $|\,c_{p'}\,|_0$ is the initial adsorbed peptising ion concentration, and $\{c_p - |\,c_{p'}\,|_0\}$ is the excess of peptisor that remains in the bulk of the solution.

$\bar{a}$, $\bar{a}_2$ are constants.

Generally $(c_{p'})_0 = f(c_p)$, where $f(c_p)$ is an adsorption isotherm (14, 15);
while

$$[c_p - |\,c_{p'}|_0] \doteq c_p\,. \qquad [13]$$

Equation [12] then becomes,

$$\frac{\bar{c}_e}{c_s} = \bar{a}_1\,\frac{f(c_p)}{c_s} + \bar{a}_2\,\frac{c_p}{c_s}\,. \qquad [14]$$

Coagulation of Insoluble Metal Salt Sols

Variation of Coagulant. The $(1-\alpha)$ values observed for the coagulation of these sols are seldom < 0.40; and it is seen that $\bar{c}_e$ values cannot be used directly to estimate the initial concentration of adsorbed peptising ion.

The values of $\frac{1}{K}$, the reciprocal of the equilibrium constant described in equation [4b], and estimated as in equations [10, 11] are generally within the range of 10^{-3} to 10^{-2}, i. e. very much greater than the solubility product of readily precipitated insoluble and sparingly soluble salts. The K values however are of the order of magnitude we would expect for 'ion-pair' formation in electrolyte solutions [cf. (16)].

Variation of Sol Concentration. The contribution of the precipitation process to sol coagulation may decrease to a greater or lesser extent, as the sol concentration is increased; and more coagulant is required to attain rapid coagulation at $\log W = 0$ (by the usual double layer compression).

The $\bar{c}_e$ values which vary as the fourth power of $(1 - \alpha)$ will therefore increase quite appreciably with increase in c_{sol}; although the ratio $\bar{c}_e/c_s$ may decrease when $\bar{c}_e$ values do not rise directly as c_s.

Variation of Peptising Ion Concentration. The fraction (α) of the coagulation caused by surface potential reduction may increase with increase in c_p/c_s and hence with $|c_p'|_0$.

The experimental results also confirm the (theoretically derived) equation [14]. At higher c_p/c_s values, $f(c_p)$ tends towards some optimum value $(c_p')_{max}$; and equation [13] then becomes,

$$\frac{\bar{c}_e}{c_s} = \bar{a}_1 \frac{(c_p')_{max}}{c_s} + \bar{a}_2 \frac{c_p}{c_s} . \qquad [15]$$

The $\bar{c}_e/(c_p')_{max}$ ratio, and hence the efficiency of the coagulation, may therefore decrease appreciably with increasing c_p/c_s ratios. This effect will be most marked in the highly peptised sols, when $\bar{a}_2/\bar{a}_1$ is greatest; i. e. when the interaction of coagulating electrolyte with the excess peptisor is most marked. For any particular sol, coagulated by a series of coagulants, however we have noted that the $\bar{a}_2/\bar{a}_1$ ratios are practically constant.

The function $(1 - \alpha)$ also decreases continuously with c_p/c_s according to a relation similar to equation [15].

Coagulation of Metal Ammine Salt Sols

Variation of Coagulant. For coagulation through chelation of the adsorbed ammonia, the equilibrium constant for the reaction,

$$q\,NH_3 + M^+ \leftrightharpoons [M \cdot q\,NH_3]^+ , \qquad [16]$$

is very high, and 'α' should approach unity for a number of metal cations. We have indeed observed that $\bar{c}_e$ values do not vary appreciably with different coagulants; while $(1 - \alpha)$ values estimated as in equations [10, 11] are, generally < 0.20 for this type of coagulation.

Coagulation by H^+ ions, through the equilibrium,

$$q\,NH_3 + q\,H^+ \leftrightharpoons q\,NH_4^+ , \qquad [17]$$

is less efficient, and $(1 - \alpha)$ values are also higher for this type of coagulation.

The variation of $\bar{c}_e$ values (at $c_p/c_s = c_p^*/c_s$) with the sol type is probably determined by the mode of formation of the metal ammine salt [6, 11].

Variation of Sol Concentration. Since coagulation of metal ammine salt sols is mainly caused by surface potential reduction, $\bar{c}_e$ will now approximately vary directly as $|c_p'|_0$ (1).

The experimental results then indicate that the $\bar{c}_e/c_s$ and the $|c_p'|_0/c_s$ ratios that measure the concentration of adsorbed peptising ion per unit mass of sol, are constant over a wide range of sol concentration in these systems.

Variation of Peptising Ion Concentration. The stability of these sols only becomes significant after addition of ammonia at $c_p/c_s > 0.8\, c_p^*/c_s$. At $c_p/c_s > c_p^*/c_s$, the efficiency of coagulation by chelating ions (again) decreases markedly, since a large proportion of the coagulating cation is now removed by the excess of ammonia in the system and the $\bar{a}_1/\bar{a}_2$ ratio (for the constants of equation [12]) is high.

Summary

The factors that influence the coagulation values and the efficiency of coagulation of insoluble metal salt sols and metal ammine salt sols by precipitating, chelating and neutralising electrolytes are reassessed. Coagulation is seldom caused solely by reduction in surface potential, and in many dialysed systems coagulation—especially by divalent and trivalent ions—may be largely due to compression of the double layer.

Coagulation values are generally lowest for coagulation by electrolytes that can form very insoluble precipitates or very stable chelates with the peptising ion. The actual interaction of the coagulant with the adsorbed peptising ion is best explained by a mass-action equilibrium. The equilibrium constants are rarely related to the solubility product of the peptisor-coagulant ion salt, but are of similar order of magnitude to those for ion-pair formation in electrolyte solutions.

The interaction with the adsorbed peptising ion decreases with increase in sol concentration (and coagulation values increase). On increasing the peptisor-sol concentration ratio, significant amounts of coagulant may be required to neutralise the excess of peptising ion in the bulk of the sol system; and the coagulation values increase with increase in this factor also.

Zusammenfassung

Die Faktoren, die die Koagulationswerte und die Wirksamkeit der Koagulation von unlöslichen Metallsalzsolen und Metallamminsalzsolen beim Fällen, Gelatinieren und Neutralisieren mit Elektrolyten beeinflussen, wurden erneut festgelegt. Koagulation wird selten allein durch Reduktion des Oberflächenpotentials verursacht, in vielen dialysierten Systemen – speziell bei zwei- und dreiwertigen Ionen – mag sie größtenteils einer Kompression der Doppelschicht zuzuschreiben sein.

Koagulationswerte sind gewöhnlich am niedrigsten für Elektrolyte, die sehr unlösliche Fällungen oder schwer stabile Gelate mit den peptisierenden Ionen bilden können. Die tatsächliche Wirkung des Koagulators auf das adsorbierte peptisierende Ion wird am besten mit dem Massenwirkungsgesetz erklärt. Die Gleichgewichtskonstanten stehen kaum in Beziehung zum Löslichkeitsprodukt von Peptisator-koagulierendem Salz, aber sie sind von der Größenordnung desjenigen für Ionenpaarbildung in Elektrolytlösung.

Die Wechselwirkung mit adsorbierten peptisierenden Ionen nimmt mit Anwachsen der Solkonzentration ab (die Koagulationswerte steigen). Beim Erhöhen des Verhältnisses Peptisator-Solkonzentration werden erhebliche Beträge an koagulierender Substanz erforderlich, um den Überschuß an peptisierenden Ionen im gesamten Solsystem zu neutralisieren. Die Koagulationswerte steigen mit dem Anstieg in diesem Faktor ebenfalls an.

References

1) *Packter, A.*, Kolloid-Z. **160**, 160 (1958).
2) *Dhar, N. R.*, *a*) J. Phys. Chem. **26**, 700 (1933); *b*) ibid. **28**, 313 (1924).
3) *Wannow, P.*, Kolloid-Z. **80**, 297 (1937).
4) *Bhattacharya, A. K.*, J. Indian Chem. Soc. **28**. 179; 637 (1951).
5) *Herak, J.* and *B. Težak*, Arhiv Kemiju **26**, 1 (1954).
6) *Packter*, A., Thesis (London 1953).
7) *Packter, A.*, Unpublished work (1953).
8) *Day, A. K.*, J. Colloid Sci. **3**, 1 (1948).
9) *Mehrotra, R. C.* and *S. Ghosh*, Proc. Natl. Acad. Sci. India **15**A, 161 (1946).
10) *Daruwalla, E. H.*, Kolloid-Z. **127**, 33 (1952).
11) *Packter, A.*, J. Colloid Sci. **11**, 96 (1956).
12) *Packter, A.*, Kolloid-Z. **142**, 109 (1955).
13) *Verwey, E. J. W.* and *J. Th. G. Overbeek*, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids pp III, 118 (Leiden 1948).
14) *Težak, B.* et al., *a*) J. Phys. Chem. **55**, 1557, 1567 (1951). *b*) ibid. **57**, 301 (1953).
15) *Anderson, P. J.*, Trans. Faraday Soc. **54**, 562 (1958).
16) *Nancollas, G. H.*, Discussions Faraday Soc. **24**, 108, (1957).

A Study in Thixotropy of Concentrated Pigment Suspensions

Part I: Equilibria States

*By Leopold Dintenfass (Sydney)**)

With 26 figures and 2 tables

(Received October 7, 1958)

Introduction

The viscosity and thixotropy of suspensions were investigated by many from the time of the pioneering researches of *Freundlich* (1), *Pryce-Jones* (2), *Goodeve* (3) and others. The investigations, however, were restricted mostly to the dispersed suspensions of spheres or selected particles of some defined axial ratios (4, 5, 6, 7), and only some workers considered viscosity and thixotropy of suspensions of industrial pigments and powders (8, 9, 10, 11, 12).

The encountered problems are very complex. The patterns of flow are recognised as dependent onto particle interaction, particle orientation, entrainment and adsorption of the liquid or its components, behaviour of the molecules of the liquid, etc. In many cases, however, the investigators tended to eliminate some of the causes of the anomaly and attributed the deviations to the remaining causes. As the structures by themselves are subjects (13) to orientation, deformation, and entrainment of liquid or vehicle, there exists a great difficulty in separating the individual causes.

In the case of absolutely dispersed pigments or powders, the viscosity of suspensions is independent of the rate of shear and of "history" of the sample, while in the case of flocculated pigments and powders the viscosity is a function of the rate of shear, the time of shear stress application, and the history of the sample. The effect of the pigment on the viscosity of the latter type of suspension is twofold. The first effect is due to the simple presence of the pigment as such in the suspension. The second effect is exerted by the pigment particles through the formation of a structure within the system.

The effect due to the presence of the pigment as such ("crowding effect") was attempted to be accounted for in a number of equations representing an extension of the well known *Einstein* equation. Thus, *Robinson* (14), and subsequently others (15, 16, 17) used the concept of free liquid and included the stagnant and immobilized liquid into the hydrodynamic volume of the solid phase. The difficulty, however, was encountered in the estimation of this stagnant liquid amount and its relationship to the particle size, particle size distribution, particle shape, and the effects of adsorption. These difficulties may be avoided while using the sedimentation volume as a measure of pigment hydrodynamic volume (18).

The second contribution of the pigment to viscosity arises from the flocculation of the pigment particles and is called "structural viscosity". In suspensions of flocculated pigment the amount of stagnant, immobilised liquid per particle is much greater than in dispersed systems because of the increase of interparticle contact and the number and size of the pockets of liquid distributed throughout the mesh of the flocculated pigment structure (19). Under zero rate of shear the mesh of the pigment structure can immobilize all the liquid present, independently of the pigment concentration as such. The differences will lie in the structure being looser or denser. Under the action of an external mechanical force, the pockets of immobilized liquid are partially or totally released, the degree of

*) Present adress: Taubmans Industries Limited, St. Peters, N.S.W., Australia

flocculation of the pigment and the extent of the pigment network reduced, subsequently the layers of stagnant liquid around the pigment particles being progressively sheared off, thus the hydrodynamic volume of the solid phase being decreased (12, 20). The effect of "sheared lyospheres" was noted by *Reiner* and *Riwlin* (21), and it was recently considered by *Derjaguin* (22) who suggested that a definite interface exists between the lyosphere and the bulk of the liquid. Under an infinite rate of shear, or a shear rate above the critical value, the structure is totally destroyed and the pigment is in the state of *non-equilibrium dispersion*. This system is reversible, and after a release from stress, pigment reflocculates and reforms the original structure. Such reversible phenomenon is called thixotropy, and the process is sometimes referred to as sol-gel transformation.

The dispersion and flocculation of pigment particles can be controlled by means of surface active agents (23, 24). Adsorption of surface active agents on the pigment surfaces results in lowering of interfacial tension and formation of interfacial barrier layers (25). The completeness of dispersion or separation of the pigment particles immersed in a liquid depends thus on the balance between the adhesion of the solid particles to each other and their adhesion to the liquid (26). If the mutual adhesion between the particles is high, they will tend to stick together. This can be estimated quantitatively by sedimentation volume, that is the volume occupied by a given weight of pigment allowed to settle under standard conditions. The sedimentation volume naturally depends on the density, size and shape of the solid particles, and particle size distribution, as well as on the adhesion between them. Sedimentation volume as a function of wetting agents was investigated by *Damenerell* and *Urbanic* (27), *Garner*, *Mahtadi* and *Nutt* (28), *Wolf* and *Kuntz* (10), and *Dintenfass* (23, 24).

The measurement of sedimentation volumes as a means of estimation of the degree of dispersion of solid particles, was used formerly between others by *Baddeley*, *Nissan* and *Garner* (29), and is utilized in the following study of thixotropy.

Experimental

Concentrated suspensions of industrial pigments, such as *r*-titania, talc, whiting, barium sulphate, lead chromate, and some others, differing between each other in density, particle size, and surface characteristics (30, 31), were prepared in a range of liquids, the main ones being toluene, medicinal paraffin oil, carbon tetrachloride, glycerol, and some high viscosity Shell oils. Pigments were dispersed in mixers and ball-mills, employing various amounts of surface active agents, such as oleic acid, octoic acid, calcium naphthenate, and some higher molecular weight dispersing agents.

The viscosity of suspensions was investigated in the regions of rates of shear from 0.0002 sec^{-1} to 120 sec^{-1} using various models of *Brookfield* Synchrolectric Viscometers with additional turntables. Much higher rates of shear were obtained using adapted high-speed power mixers, and modified *Gardner* Mobilometers.

Most of experiments were carried out at room temperature (ca. 20°C). Some series, however, were made at various controlled temperatures to elucidate the temperature effects.

Determination of sedimentation volume

A sample of pigment suspension, ca. 50 cc., is loaded into a measuring cylinder (200 cc.), and the volume made up with the same liquid as the one contained in the original sample. The cylinder is stoppered and shaken for a while (ca. 30 sec), then allowed to stand undisturbed. The sedimentation tests were carried out at room temperatures, with the exception of the "temperature effect" series when the relevant tests were carried out at corresponding temperatures. The sedimentation times varied from some seconds to some months, however this part of the investigation will be reported at a later date.

The pigment sedimentation volume is expressed as a *fraction* of the volume of the original sample:

$$F = V/V_0 ,$$

where: F = sedimentation volume; V = volume of the sediment in cc.; V_0 = volume of the original sample in cc.

In some cases it will be observed that the volume of the sediment, V, may be larger than the volume of the original sample, V_0; that means that the value of the sedimentation volume, F, may be higher than unity.

Two qualifications have to be mentioned. Firstly, the diameter of the sedimentation vessel may influence the results, the F-values obtained being larger as the diameter is smaller; therefore all the tests were made in standard-sized 200 cc. glass (*Quickfit*) cylinders. Secondly, the pigment suspensions are considered not to contain any "glueing matter", resulting in pigment particles sticking irreversibly together.

This investigation concerns itself mainly with the *primary* flocculation (12) (a flocculation caused by *van der Waals* forces) and also with the *secondary* flocculation (a flocculation caused by multi-polar adsorbents) but not with tertiary flocculation or agglutination.

The latter type systems will be discussed elsewhere.

Determination of the degree of flocculation of pigments

As the thixotropy of suspensions was to be related to the degree of flocculation of pigment particles, it was necessary to define the concept and the measure of the degree of flocculation. The degree of flocculation of any pigment can be estimated from sedimentation volume, this being higher for more flocculated and lower for more dispersed (deflocculated) suspensions.

As the measure of the degree of flocculation it was decided to accept the ratio of the sedimentation volume, F, defined under *standard* conditions, to the sedimentation volume of the same suspension under conditions of the total pigment dispersion (deflocculation), F_∞. The latter value may be obtained using either an analogous system containing the same pigment concentration in the presence of additional wetting agents assuring total dispersion, or, alternatively, it is the value ascribed to the original suspension under the rates of shear above the critical values, when the applied mechanical forces are causing a total, non-equilibrium dispersion. This value, F_∞, is then estimated from viscosity (12, 18). Therefore, the degree of flocculation of pigment particles, β, is given by the following ratio:

$$\beta = F_0/F_\infty .$$

Results and Discussion

Already the preliminary investigation of viscosity and thixotropy of pigment suspensions, carried out in simple liquids, such as toluene, paraffin oil, glycerol, etc., in-

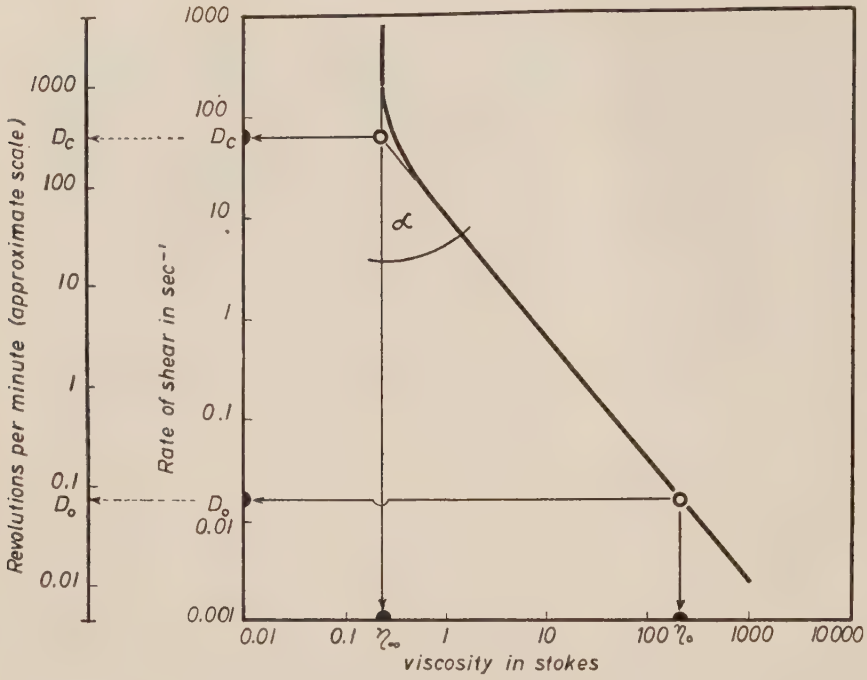


Fig. 1. A representation of a typical rheological curve of a thixotropic ("Thixotropic-Newtonian") system. The curve consists of two straight lines, one being inclined (angle α) to the axis of rates of shear, and the other being parallel to the same axis, while the intercept of those two lines corresponds to the Critical Rate of Shear D_c

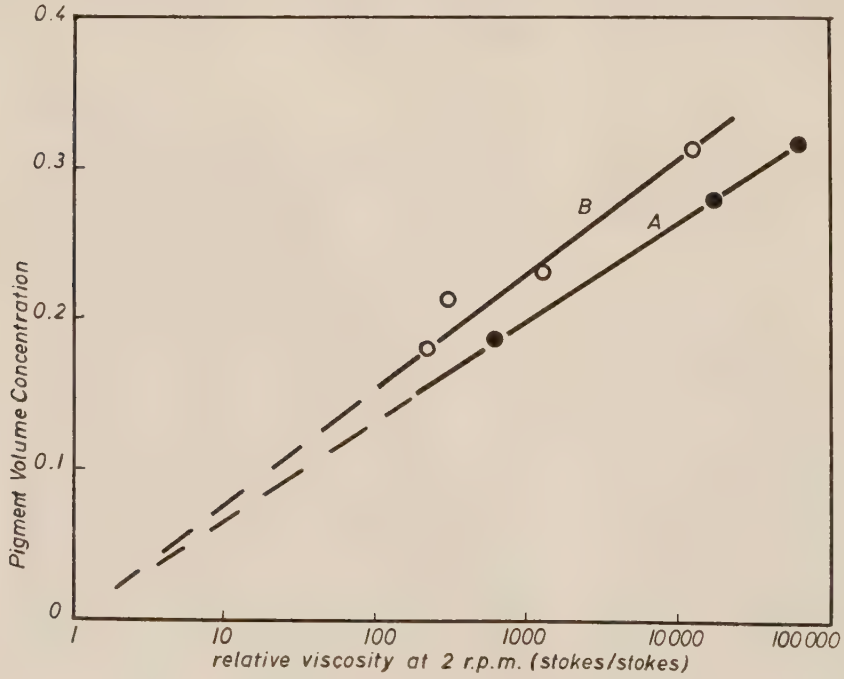


Fig. 2. The effect of pigment volume concentration on the suspension viscosity. Curves A and B correspond to the toluene suspensions of rutile and china clay, respectively

dicated the outmost complexity of the problem. The only characteristic common feature was the shape of the rheological curve, when plotted as log viscosity against the log rate of shear (see fig. 1). Below the critical rate of shear this curve is a straight line with an inclination α from the rate of shear axis; the direction of the curve changes at the critical rate of shear, and above the critical rate of shear this straight curve runs parallel to the rate of shear axis.

The slope of the rheological curve was found to vary with pigment concentration, pigment degree of flocculation, vehicle viscosity, temperature, and sedimentation volume. While a stabilization of such parameters as temperature and vehicle viscosity presented no difficulty, the measurements of pigment degree of flocculation and pigment sedimentation volumes were found to be quite involved. After a mass of experimental data was accumulated, the intrinsic pattern of thixotropy started to develop, and here the results of this investigation will be attempted to be presented in a logical and an orderly manner, whilst it was not so clearly apparent during the years of experimentation.

For the purpose of comparison of thixotropy and viscosity in various suspensions, the following values were utilized:

1. The thixotropic slope: This is a slope, S, of the rheological curve on log-log paper; this slope is defined as the ratio of viscosities at n and $10 \cdot n$ r.p.m. (revolutions per minute), respectively. As may be seen from fig. 1, the slope is related

to the angle α by the following equation: $\tan \alpha = \log S$.

The slope, S, was defined always from viscosity curves taken at *equilibrium* readings for the each particular rate of shear. It was very important to determine viscosity over a range of rates of shear, especially at lower rates of shear, below 1 sec^{-1}; in the case of suspensions of a low degree of flocculation, or a low pigment concentrations, it was even required to use 10 to 1000 times lower rates of shear to be reasonable far away from the critical rate of shear. No attempts were made to use the so called "hysteresis loop curve" which represents non-equilibrium viscosities, and therefore being a function of all parameters influencing the kinetics of the system. The use of "hysteresis loop curve" as a measure of thixotropy was abandoned by rheologists already years ago as meaningless (32, 33). As only the equilibrium viscosities were used in this investigation, the data were reproducible for any suspension and did not depend on the history of the sample in respect of the rates of shear.

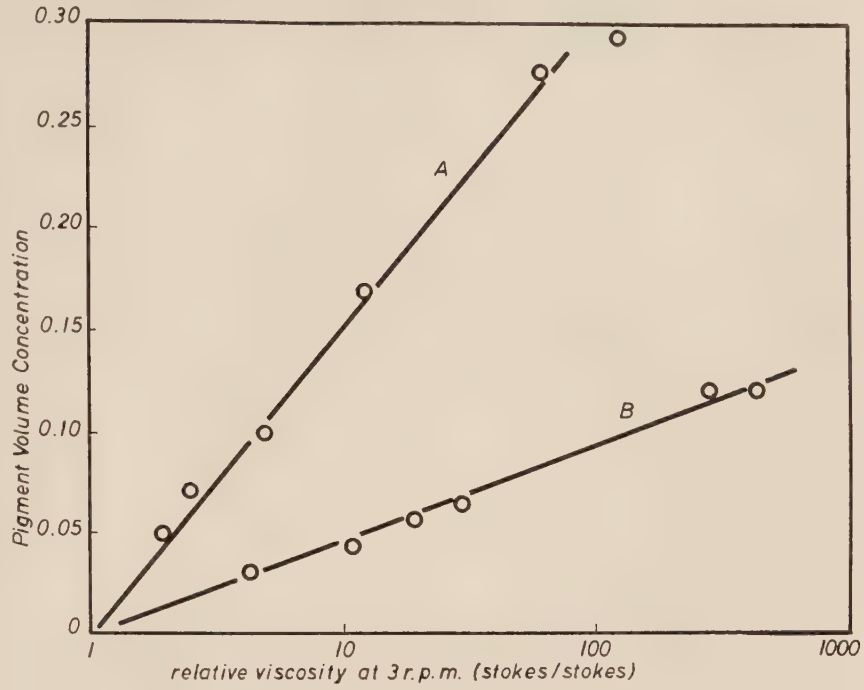


Fig. 3. The effect of pigment volume concentration on the suspension viscosity. Curves A und B correspond to suspensions of rutile and carbon black, respectively, in the pure glycerol

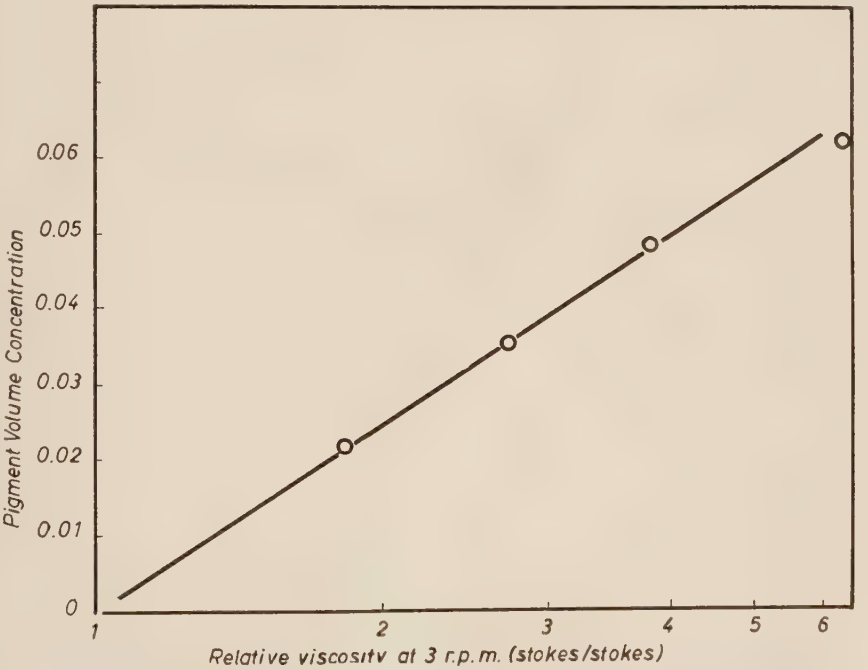


Fig. 4. The effect of pigment volume concentration on the suspension viscosity. The curve illustrates a relationship for the rutile suspension in "Shell Valvata Oil 85" of viscosity 57 poises at 18°C

2. The sedimentation volume: The sedimentation volumes, F_0, were found in many suspensions to have values much above unity, and in very flocculated suspensions the values of F as high as four of five were not unusual. It was apparent that from the viewpoint of sedimentation volumes the following types of suspensions may be distinguished:

Firstly, in the case of suspensions of sedimentation volumes below unity, $F_0 \ll 1$,

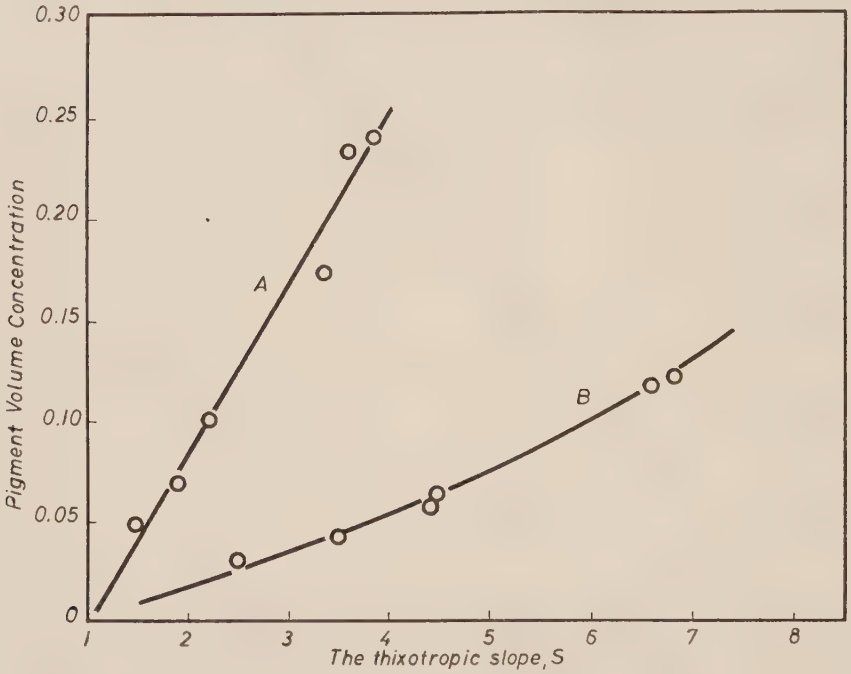


Fig. 5. The effect of the pigment volume concentration on the thixotropic slope in suspensions of rutile (*A*) and carbon black (*B*) in glycerol. These suspensions are identical with the ones represented by Fig. 3

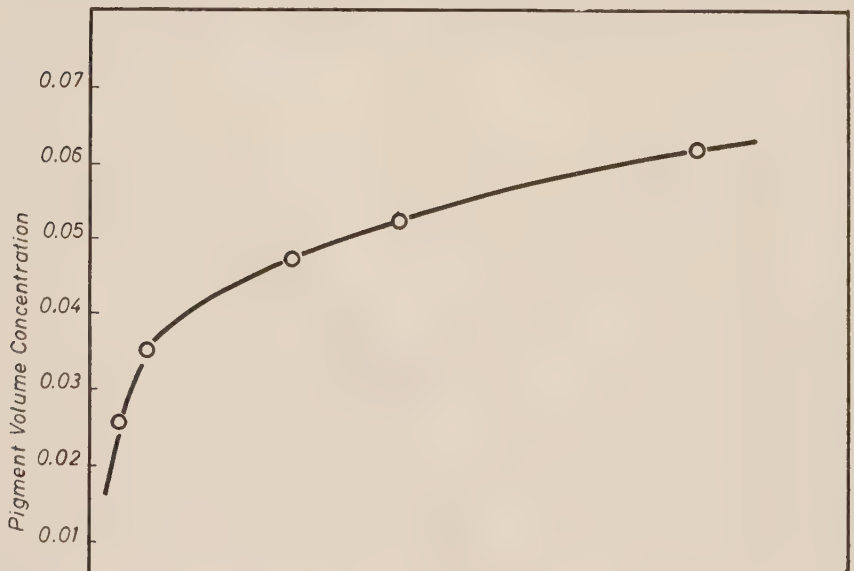


Fig. 6. The effect of the pigment volume concentration on the thixotropic slope in suspensions of rutile in the "Shell Valvata 85", which has viscosity of 57 poises at 18°C. The thixotropic slope was defined from viscosity data obtained at and above the rate shear 0.06 sec^{-1} which may be already nearing to the value of the Critical Rate of Shear

the pigment settles with time and therefore the viscosity of suspensions is measured in the period of pigment structure being expanded and including and enclosing the total volume of the liquid; such systems may be called *expanded*.

Secondly, the suspensions characterized by sedimentation volumes above unity, $F_0 > 1$, contain flocculated pigment network which is compressed to a lower volume; such systems may be called *compressed*. The compressed systems will not settle and an addition of some liquid (which does not interfere with adsorption and dispersion) would cause an expansion of the hydrodynamic volume of the solid phase.

Thirdly, there are suspensions of sedimentation volume equal unity, and such systems may be considered as the only truly equilibrium systems.

The change of *compressed* systems into *expanded*, or *vice versa*, can be effected by a change in the concentration of adsorbates (wetting and dispersing agents), an addition of flocculating agents, and, of course, by a change in the pigment concentration.

In all types of flocculated suspensions, at zero rate of shear, the pigment structure (network) immobilizes the whole volume, the hydrodynamic volume of the solid phase being unity and the viscosity, therefore, tending towards infinity.

The actual size of the pigment particles was found to be of no great importance in the regions of 0.1 microns to 3 microns

diameters. Much more important were the surface characteristics of such particles. Would, however, such surface characteristics remain constant for a series of particles of various sizes, then sedimentation volumes will increase with a decrease in the size of pigment particles. At equal particle size the values of sedimentation volumes will tend to increase with an increase of surface area and a decrease in the concentration of the *active* polar adsorbate (23).

3. Viscosity of suspension at the infinite rate of shear: The viscosity of pigment suspension at very high rates of shear (or at the rates of shear above the critical rate of shear), corresponding to the mechanically-induced non-equilibrium pigment dispersion (deflocculation), and represented by the parallel to the rate of shear axis part of the rheological curve, is defined as viscosity at infinite rate of shear, η_∞.

A relationship between the sedimentation volume corresponding to the suspension at infinite shear, F_∞, and the relative viscosity, η_r, was derived formerly (18) and may be described by the following equation:

$$\log \frac{\eta_\infty}{\eta_v} = \log \eta_{r,\infty} = \frac{F_\infty}{1 - F_\infty},$$

where: η_v is the viscosity of the liquid phase, in kinematic units; η_∞ is the viscosity of the suspension, in kinematic units (stokes).

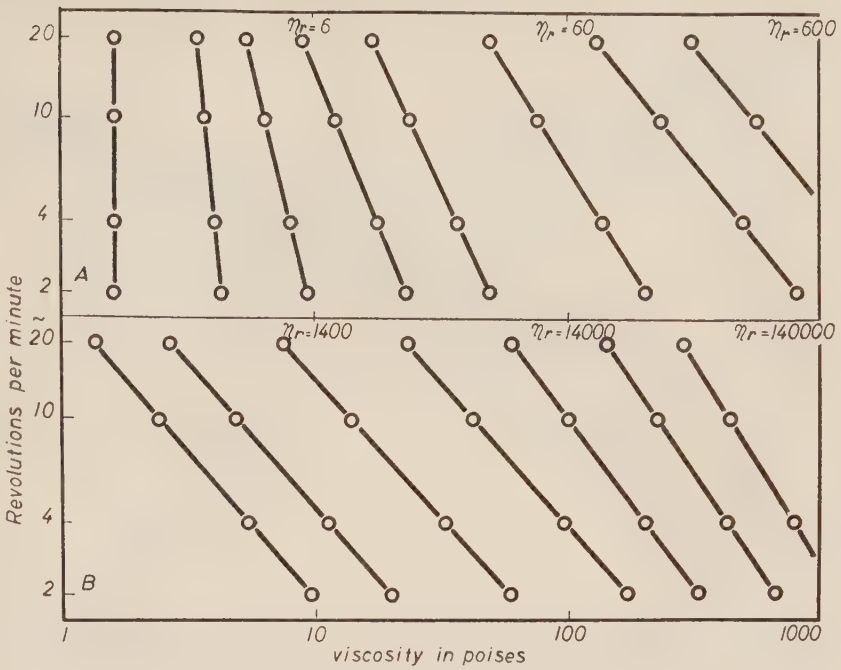


Fig. 7. Rheological curves in a range of the rates of shear 2–20 r.p.m. for rutile suspensions in medicinal paraffin oil (*A*) and toluene (*B*). Observe the change in the thixotropic slope with increasing values of η_r (relative viscosity)

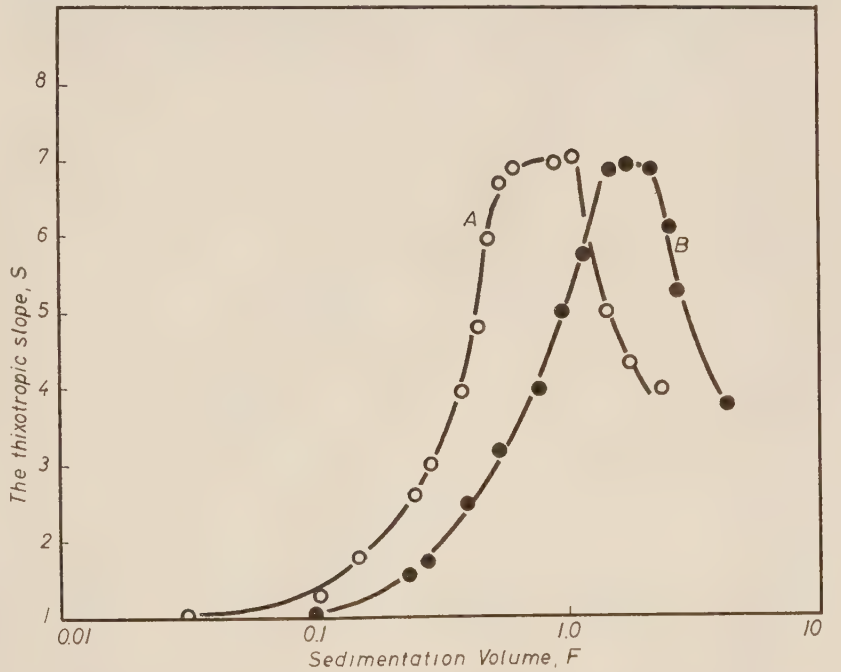


Fig. 8. The *S-F* curves for one series of rutile suspensions in toluene (*A*) and paraffin oil (*B*). Observe the maxima and the relative positions of the curves

4. The degree of flocculation: The degree of flocculation, β, is a ratio of the sedimentation volume of the investigated suspension, F, to the sedimentation volume of the same suspension under the conditions of the total pigment dispersion (deflocculation), F_∞. The

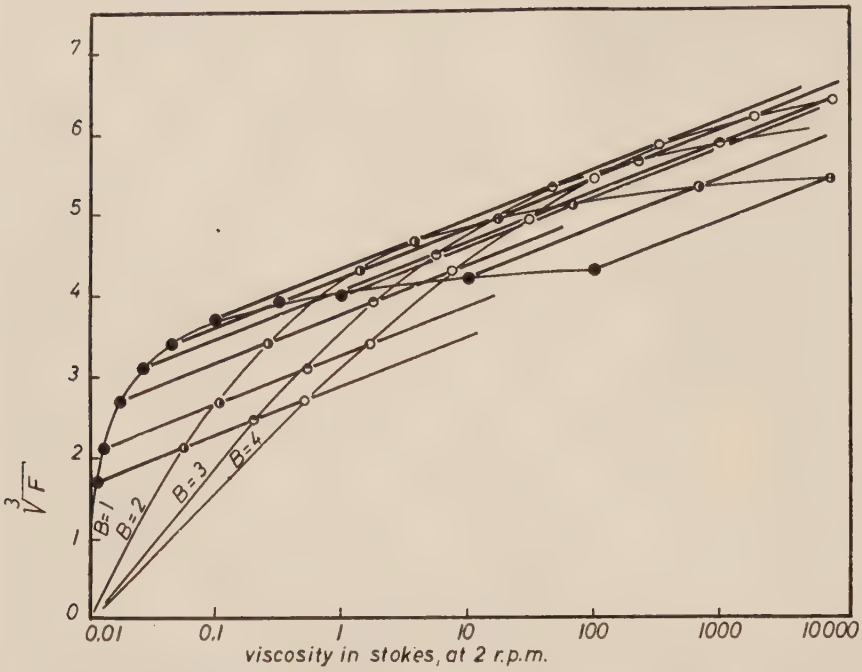


Fig. 9. The effect of the pigment volume concentration on the thixotropic slope in suspensions of rutile (A) and china clay (B) in toluene. Observe the decrease in S-values with an increase in the pigment concentration. The broken curves indicate a probable relationship at lower pigment volume concentrations

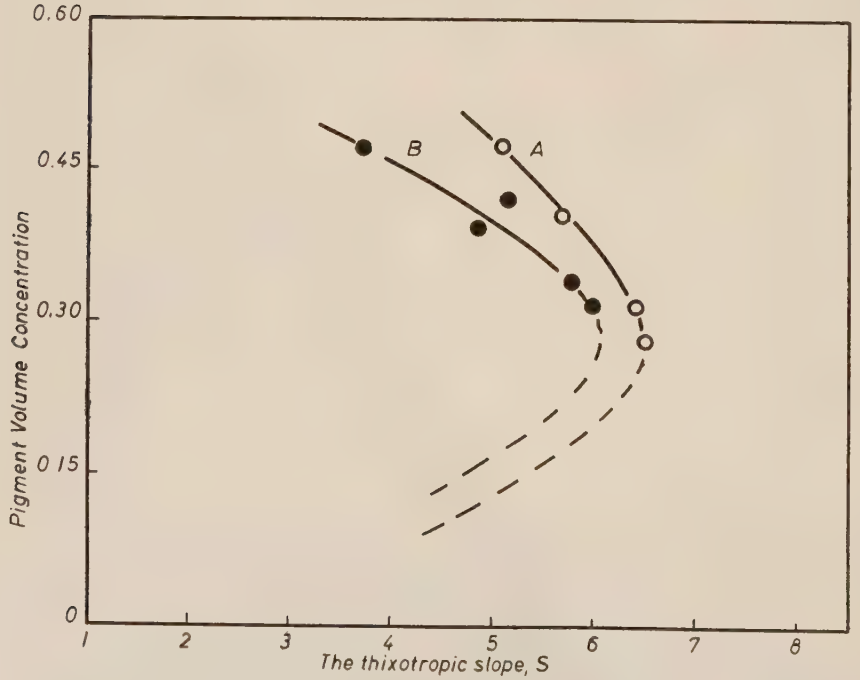


Fig. 10. A diagram illustrating a relationship between the sedimentation volume, F, the degree of flocculation, β, and the hydrodynamic volume of the solid phase at total dispersion (deflocculation), F_∞. The curve connecting black dots (●) corresponds to $\beta = 1$ and may be represented by the equation: $\log \eta_r = F_\infty/(1 - F_\infty)$; Dots ○, ○, and ○, correspond to curves of β equal 2, 3 and 4, respectively. The black dots, from left to right, correspond to the following values of F_∞; 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.66, 0.75, and 0.80, respectively

degree of flocculation for Newtonian suspension is equal unity; the degree of flocculation for flocculated suspensions is above unity. The commonly encountered values for β are: for paints and inks 1.0–3.5, for putties 3.0–7.

In the comparison and analysis of suspensions it was thought to be convenient to present the results and discussion under the four following headings:

a) The effect of pigment concentration and the degree of pigment flocculation on viscosity and thixotropic slope.

b) The effect of the liquid's viscosity on the suspension viscosity and on the thixotropic slope.

c) The effect of temperature on the suspension viscosity and on the thixotropic slope.

d) "Yield value" as a function of time and sedimentation volume.

a) The effect of pigment concentration and the degree of pigment flocculation on viscosity and thixotropic slope

In the preliminary investigation of viscosities of various pigment suspensions it was observed that the viscosity values, at any constant rate of shear, were proportional to the sedimentation volumes of the respective suspensions. These data are illustrated by figs. 2, 3, and 4, in

which any variations due to pigment density and concentration, and therefore, due to the density of suspension, are compensated by means of the kinematic units of viscosity.

The thixotropic slope was observed to increase with an increase in the pigment concentration, or, alternatively, with an increase in the sedimentation volume (figs. 5 and 6). After reaching some maximum value, the thixotropic slope appeared to decrease later when some values of pigment concentration or some values of sedimentation volume were overstepped; figs. 7, 8 and 9.

It was found later that the thixotropic slope is a complicated function of the sedimentation volume, a "crowding effect", and a "compression effect". While the crowding effect is due entirely to the pigment concentration, and is more and more noticeable as the pigment concentration increases, the compression effect is apparent only when the values of sedimentation volume, F, are above unity; that is, this effect is observed only in all suspensions designated formerly as "compressed systems".

To elucidate the effects of various parameters it was necessary to prepare a number of graphs in which suspension viscosity was plotted against the sedimentation volume, or the thixotropic slope

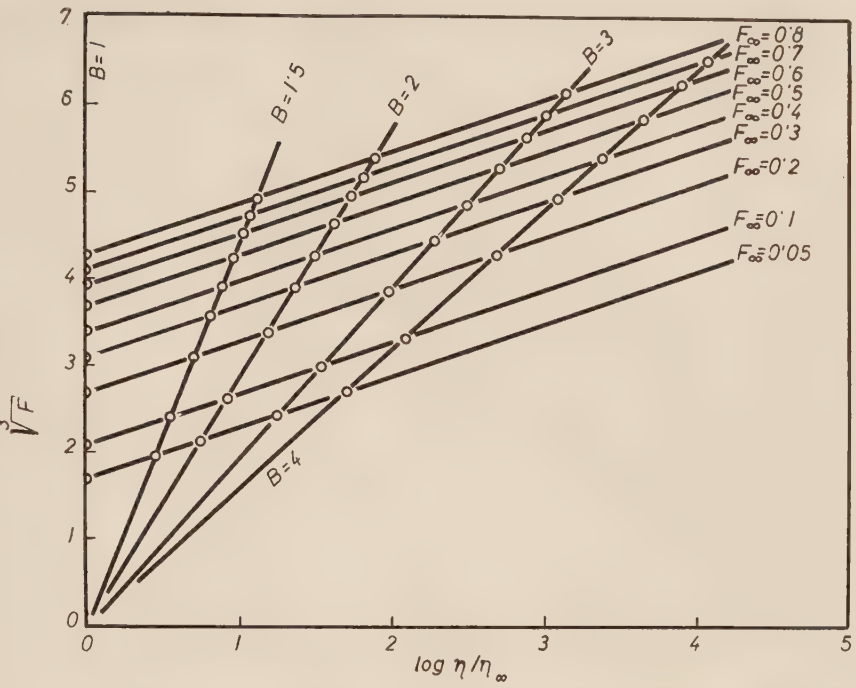


Fig. 11. A diagram representing a relationship between the sedimentation volume, F, the degree of flocculation β, and the viscosity ratio η/η_∞. The viscosity ratio η/η_∞ is a ratio of the suspension viscosity at 2 r.p.m. and the suspension viscosity at infinite rate of shear, or any rate of shear above the critical rate of shear. Temperature is 25°C. The viscosity of the liquid phase is 1 cst

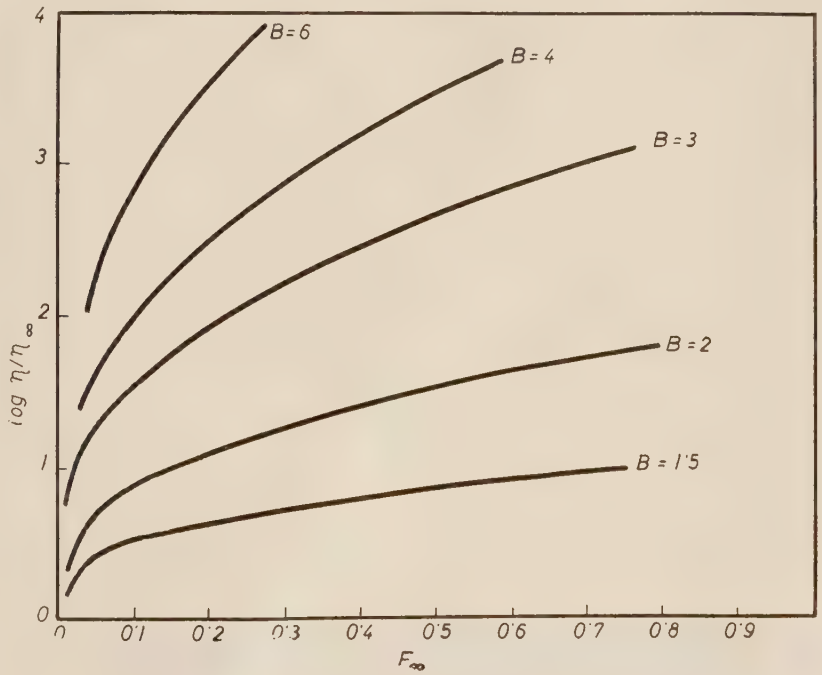


Fig. 12. Relationship of the viscosity ratio η/η_∞ (where η is the suspension viscosity at 2 r.p.m.) and the hydrodynamic volume of the solid phase at the total dispersion (deflocculation) of the pigment, F_∞. The set of curves represents suspensions of various degree of flocculation, β. The viscosity of the liquid phase is 1 cst. Temperature is 25°C

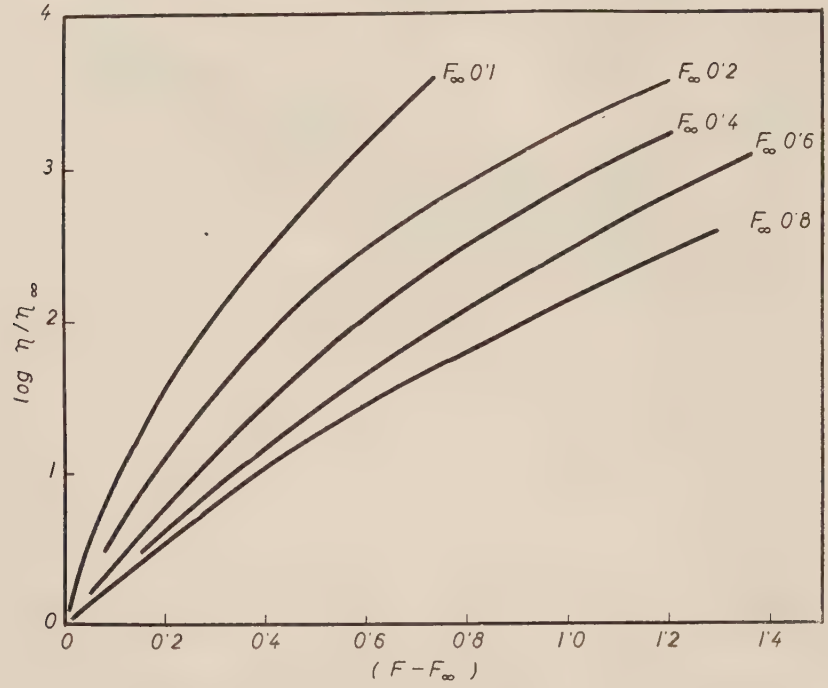


Fig. 13. Relationship of the viscosity ratio η/η_∞ (where η is the suspension viscosity at 2 r.p.m.) and the value '$F - F_\infty$'. The set of curves represents suspensions of various hydrodynamic volumes of the solid phase at total pigment dispersion, F_∞. The viscosity of the liquid phase is 1 cst

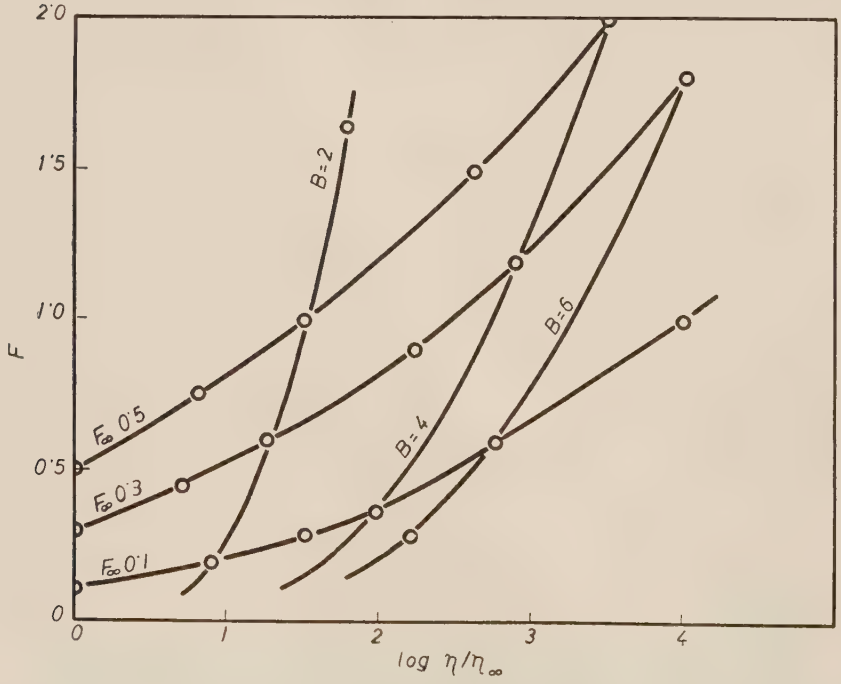


Fig. 14. Relationship between the sedimentation volume F, and the viscosity ratio η/η_∞, for systems of constant β and varying F_∞, and systems of constant F_∞ and varying β. Viscosity of the liquid phase is 1 cst.; temperature is 25° C

against the degree of pigment flocculation, etc., using various scales. To compensate for the crowding effect it was necessary to use the term "η/η_∞", which represents the ratio of the suspension viscosity at a particular rate of shear to the suspension viscosity at the infinite rate of shear (that is, above the critical rate of shear).

The general pattern is illustrated by the diagrams (figs. 10 and 11) which represent suspensions in 1 cst liquid (actually, toluene plus some dispersing agents); the experimental data of suspensions of a number of differing pigments which served as the basis for these diagrams are not indicated. The viscosity of suspensions was measured at 2 r.p.m. (ca. 0.4 sec^{-1}), this rate of shear being chosen freely, although any other low rate of shear could as well be employed. In the diagram (fig. 10) the kinematic viscosity of suspensions is plotted against the cube root of their sedimentation volumes, F. As may be seen, the plot for any pigment concentration, or actually, for any pigment's hydrodynamic volume, F_∞, is represented by a straight line. The lines of equal degree of pigment flocculation, β, give a family of curves similar in shape to the curve obtained by plotting the hydrodynamic volume of the solid phase at absolute dispersion against the viscosity. The latter plot corresponds to the degree of flocculation equal unity. In the diagram (fig. 11) both β and F values are plotted against the viscosity ratio η/η_∞, and

appear as two sets of straight lines. Therefore, it was possible to define these relationships in the following equations:

$$F^{1/3} = 0.1345 \log \eta'/\eta_\infty + F_\infty^{1/3} \quad [1]$$

$$\beta^{1/3} = 0.1345\, F_\infty^{-1/3} \cdot \log \eta'/\eta_\infty + 1 \quad [2]$$

$$\log \eta' = 7.45 \left(F^{1/3} - F_\infty^{1/3}\right) + F_\infty/(1-F_\infty) + \log \eta_v \quad [3]$$

where:

η' = viscosity of suspension at 2 r.p.m., in kinematic units

η_v = viscosity of the liquid phase, in kinematic units

F = sedimentation volume of this suspension

F_∞ = hydrodynamic volume of the solid phase at absolute pigment dispersion.

The equation [3] is especially illustrating, the three components of viscosity being represented as follows: the first term represents the structural viscosity, the second term represents the crowding effect (that is, the contribution of pigment as such), and the third term represents the viscosity of the liquid phase (vehicle).

The plots of the ratio of suspension viscosity at 2 r.p.m. to the suspension viscosity at infinite rate of shear (η/η_∞) against the hydrodynamic volume of the pigment phase at the total pigment dispersion, F_∞, or, alternatively, against the values of F or $F - F_\infty$, are illustrated by figs. 12, 13 and 14, respectively. The viscosity ratio η/η_∞ may be seen to increase rapidly with an increase in the degree of flocculation, β, this increase tending towards infinity at very high values of β. At any constant pigment concentration, the ratio η/η_∞ is proportional to the value "$F - F_\infty$" which represents an increase in the volume of the

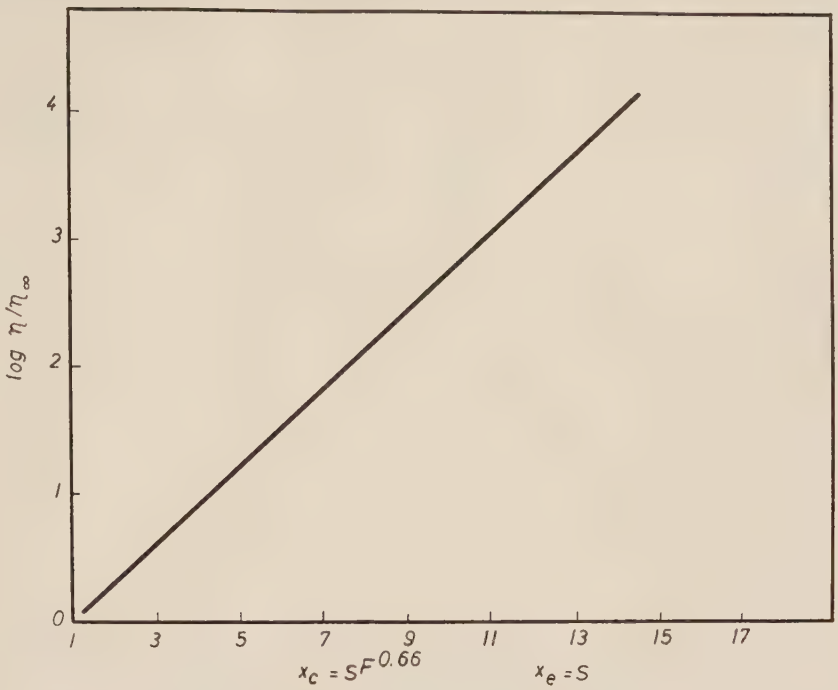


Fig. 15. A relationship of the slope, S, the degree of flocculation, β, and the viscosity ratio, η/η_∞, for expanded (x_e) and compressed (x_c) suspensions. η is the suspension viscosity at 2 r.p.m.

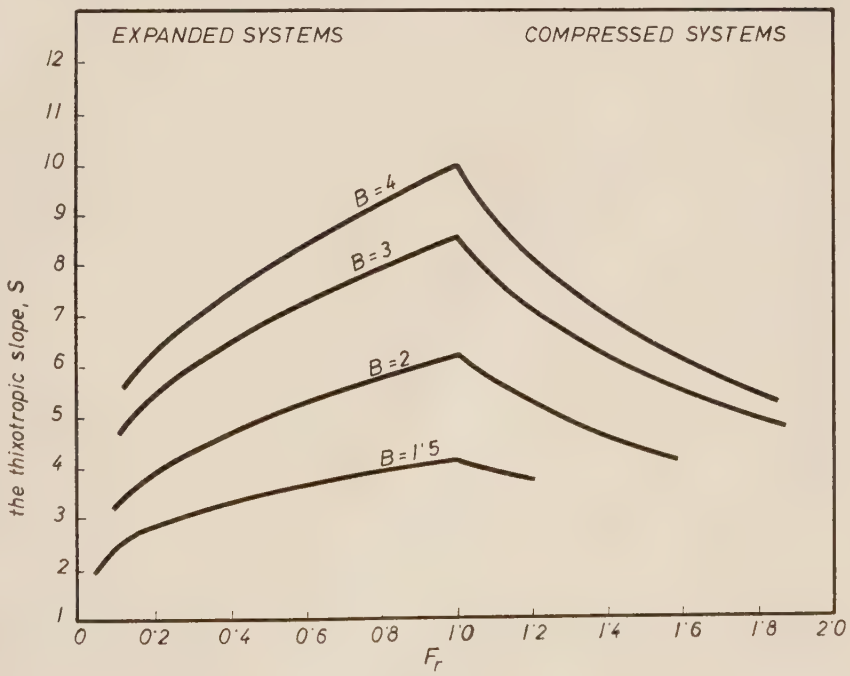


Fig. 16. The thixotropic slope, S, in suspensions of various values of F_r and β_r. The viscosity of the liquid liquid is 1 cst. Temperature is 25°C

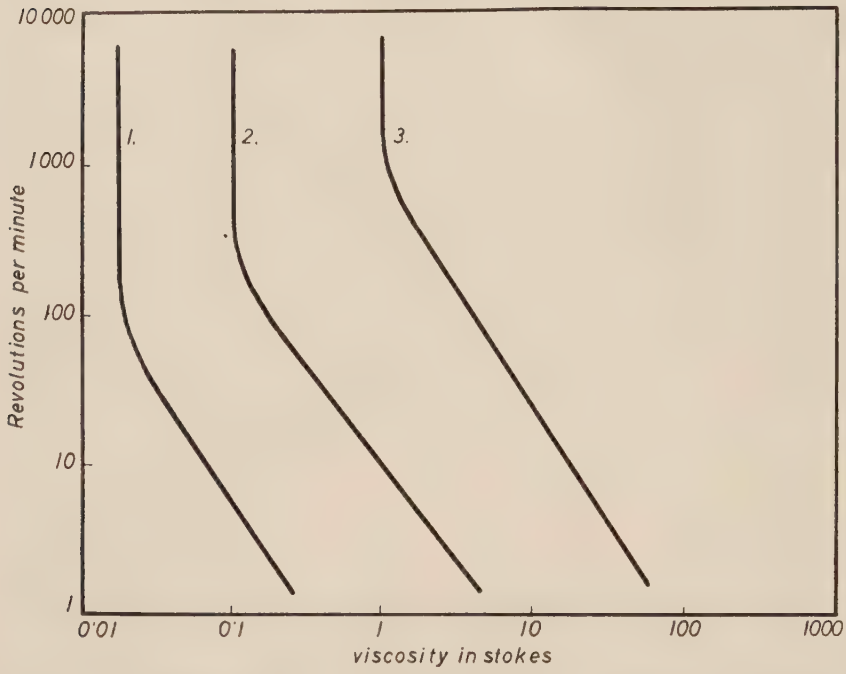


Fig. 17. Rheological curves of three suspensions in toluene. The degree of flocculation, β, is constant ($\beta = 2$), while the pigment concentration varies; the values of the hydrodynamic volume, F_{∞}, are 0.2, 0.5 and 0.66, in suspensions 1, 2, and 3, respectively

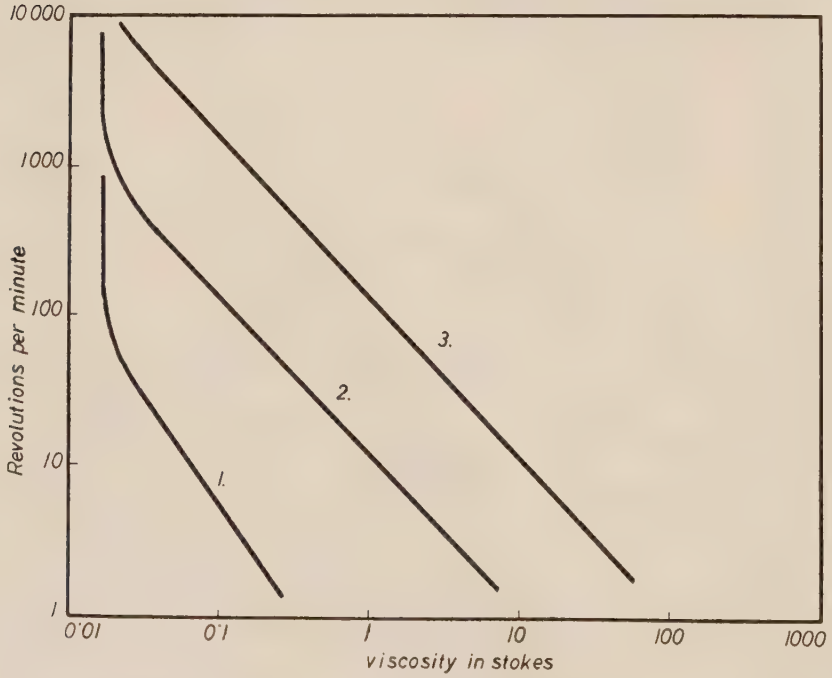


Fig. 18. Rheological curves of three suspensions in toluene. The pigment concentration values and F_{∞}-values are constant ($F_{\infty} = 0.2$), while the degree of flocculation varies; $\beta' = 2$, $\beta'' = 4$, and $\beta''' = 6$, in the suspensions 1, 2, and 3, respectively

solid phase caused by phenomena of flocculation and liquid entrainement.

The above plots enabled to deduce the relationship between the thixotropic slope, S, and other parameters. In the fig. 15 this relationship is illustrated by a curve plotted as $\log \eta/\eta_{\infty}$ against the expressions $S^{F^{2/3}}$ or, alternatively, S. The first term was employed for all suspensions of compressed type, and the second one for all suspensions of expanded type. The obtained relationship is as follows:

$$S = (3.3 \log \eta'/\eta_{\infty} + 1)^k, \quad [4]$$

where: k, the coefficient, is equal to: for expanded suspensions $k = 1$; for compressed suspensions $k = \frac{1}{F^{2/3}}$.

The effect of the compression term is illustrated more clearly in fig. 16, where the maxima of the slope, S, are evident. In the case of suspension in liquids of viscosity higher than 1 cst., the term F in the coefficient is substituted by F_r, which means "reduced" sedimentation volume. This term is explained fully in the following section.

Combining equations [1] and [4], the relationship of the thixotropic slope and the sedimentation volume may be expressed as follows:

$$S = \left(24.5 \left(F_r^{1/3} - F_{\infty}^{1/3}\right) + 1\right)^k.$$

The influence of sedimentation volume, crowding effect, and compression effect are related by the following three terms: i. $F_r^{1/3}$, ii. $F_{\infty}^{1/3}$, and iii. k, the latter having the same values as in the equation [4].

The changes of the slope with sedimentation volumes and pigment concentration are evident as well in the sets of typical rheological curves (figs. 17 and 18) in which viscosity is plotted against the rate of shear on log-log paper. As was already indicated in the fig. 1, the rheological curves run at angle α to the axis of the rate of shear, and at the point corresponding to the total dispersion, the direction of the curve changes and it runs subsequently parallel to the rate of shear axis. The point intersection of the two straight parts of the rheological curve, which corresponds to some value of the rate of shear, which is high enough to destroy the pigment flocculated network and cause a total non-equilibrium dispersion, may be called the critical dispersion point; from this point on the suspension behaves as a Newtonian fluid.

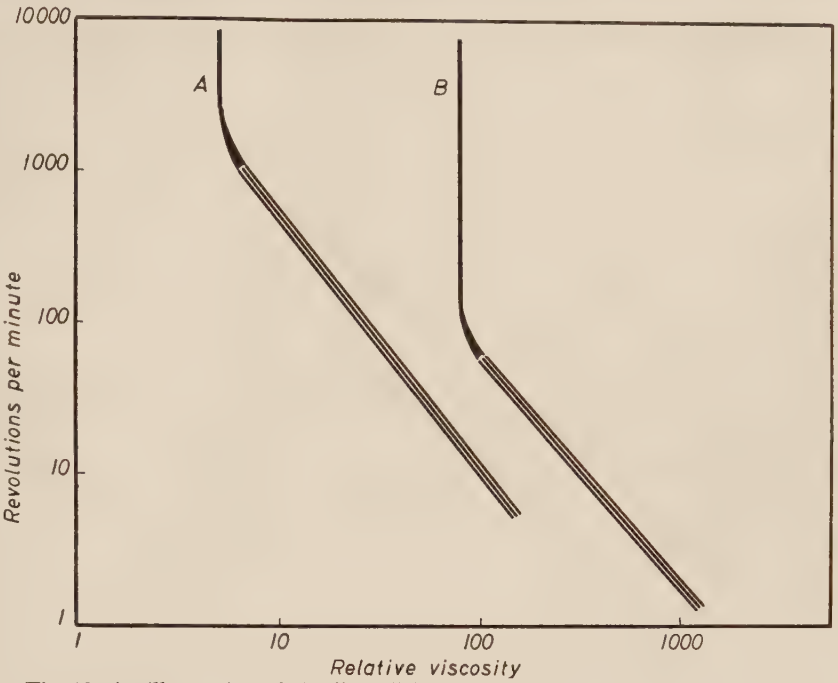


Fig. 19. An illustration of the "parallel slopes" phenomenon. Two series of rutile suspensions were diluted with liquids of various viscosities. Pigment concentrations were 0.192 and 0.48 in the series *A* and *B*, respectively. The final viscosities of the liquid phase in each series of suspensions were in the ratio 1:56:7000

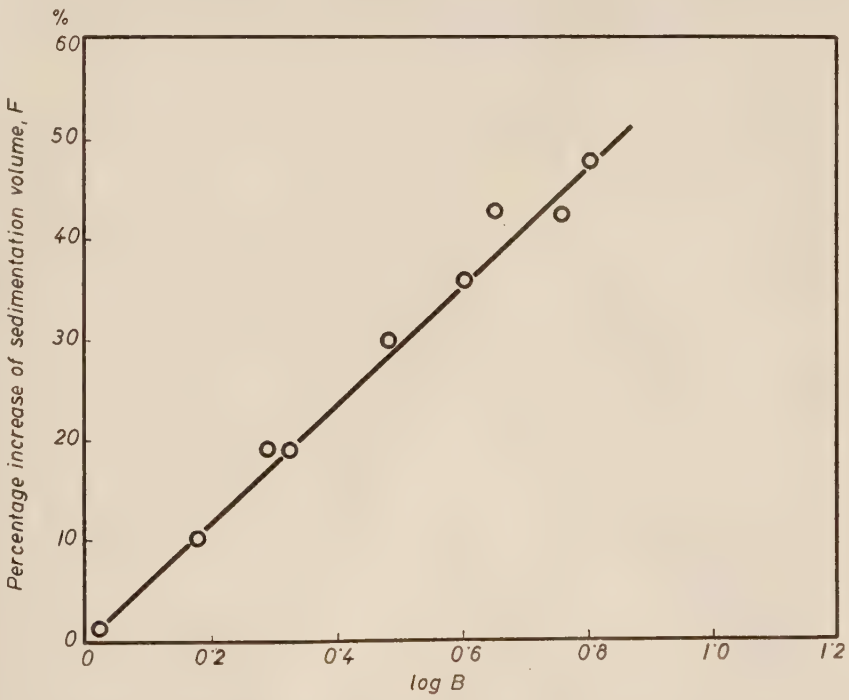


Fig. 20. Percentage increase in the value of sedimentation volume, *F*, at the tenfold increase in the viscosity of the liquid (liquid phase), at various values of β. The equation of the curve is: $y = 59\,x \cdot \log \beta$

Knowing the value of the thixotropic slope, *S*, and the viscosity of the suspension at infinite rate of shear, η_∞, it is possible to calculate the *critical rate of shear*. As the shape of the rheological curve and of the extrapolated intercept corresponds to the right-angle triangle, the following equation may be obtained:

$$\log D_c = \log D + (\log \eta_D - \log \eta_\infty)/\log S \qquad [6]$$

where: D_c the critical rate of shear
D the rate of shear corresponding to viscosity η_D
η_∞ the viscosity at infinite rate of shear and at all rates of shear above the critical rate of shear
S the rheological slope; $\log S = \tan \alpha$.

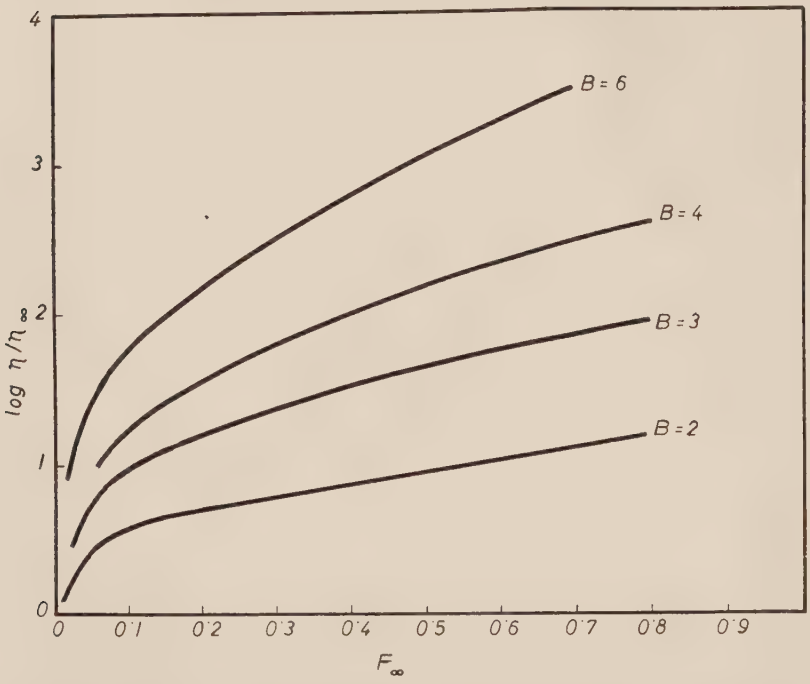


Fig. 21. Relationship of the viscosity ratio η/η_∞ (where η is the viscosity at 2 r.p.m.) and the hydrodynamic volume of the solid phase at total dispersion, F_∞. The set of curves represents suspensions of various degree of flocculation, β. Liquid's viscosity is 1 stoke

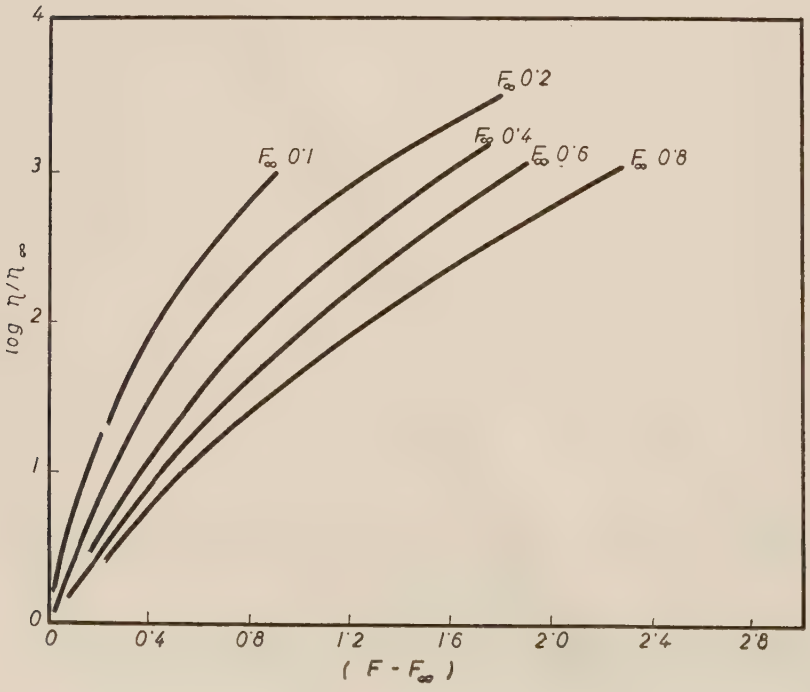


Fig. 22. Relationship of the viscosity ratio η/η_∞ (where η is the viscosity at 2 r.p.m.) and the value '$F - F_\infty$'. The set of curves represents suspensions of various pigment concentrations, that is, various values for the hydrodynamic volumes of the dispersed phase. Liquid's viscosity is 10 centistokes

The extrapolation of the two parts of the rheological curve is necessary as in the actual experiments these two parts merge together in a mild curve.

b) The effects of the liquid viscosity on the suspension viscosity and on the thixotropic slope

Pigment suspensions in liquids of viscosity higher than the viscosity of toluene, i. e., medicinal paraffin oil, mixtures of medicinal paraffin oil with mineral solvents, high viscosity oils, glycerol, etc., appeared to exhibit much lower thixotropic slopes than suspensions in toluene, when all suspensions were characterized by the same values of experimentally defined sedimentation volume F. When, however, one concentrated suspension was diluted with liquids of various viscosities (a care being taken that such dilution will not influence the pigment dispersion) to the same degree, and such obtained suspensions were compared with each other at some fixed values of rates of shear, it was found out that the rheological slopes of these suspensions were *identical*, the rheological curves were running *parallel* to each other, and the suspensions viscosities at any fixed rate of shear were *direct proportional* to the corresponding liquids viscosities. In other words, the relative viscosity, $\eta_r = \eta/\eta_v$, that is the ratio of suspension viscosity in kinematic units, to the liquid viscosity in kinematic units, was constant in various systems at constant rate of shear. Fig. 19; table 1.

Table 1
Principle of parallel slopes

Pigment	V_p	η of the liquid phase	S	Suspensions viscosity at r.p.m. 0.3	3	30	120	300	
rutile	0.25	1.0 cst	6	39.0	6.5	1.1	0.67	—	poises
rutile	0.25	33.0 cst	6	1300	216	37	12		poises
rutile	0.25	54.0 cst	6	2100	350	56	22.5		poises
silicate of alumina ...	0.192	0.8 cst	4	240	60	15	7.2	4.8	poises
silicate of alumina ...	0.192	5.3 cst	4	1600	400	100	48	31.5	poises
toluidine	0.15	0.8 cst	8	1280	160	20	6.7	3.5	poises
toluidine	0.15	1.4 cst	8	2170	272	32	10	5.5	poises

The sedimentation tests carried out on the above suspensions indicated that the sedimentation volumes are larger in liquids of higher viscosity. The increase of the sedimentation volume with an increase of liquids viscosity (at constant pigment concentration) was found to depend on the degree of pigment flocculation, β; the increase in F-values being null for totally dispersed suspensions ($\beta = 1$), and this increase in F-values being more striking as the degree of flocculation was increasing (fig. 20). This relationship was defined from experimental data and it may be represented by the following equations:

$$F'' = F' (1 + 0.59 \log \beta')^{\log \eta_v''/\eta_v'} \quad [7]$$

and

$$\beta'' = \beta' (1 + 0.59 \log \beta')^{\log \eta_v''/\eta_v'} \quad [8]$$

where: η_v'' and η_v' are viscosities of the liquid phases (or vehicles) corresponding to values F'' and β'', and F' and β', of respective suspensions.

These equations represent the changes in the degree of flocculation and in the sedimentation volumes as a function of liquids viscosities, for the range of liquids viscosities 1 cst to 5000 cst.

The following figs. 21 and 22 illustrate the relationships between F, F_∞, and η/η_∞ for suspensions in some liquids of higher viscosity. The most noticeable point is a much slower increase in the viscosity ratio η/η_∞ with an increase of values of β or "$F—F_\infty$". This leads to the conclusion that however the numerical values of β and F are increasing in systems of higher liquids viscosities, the strength of the thixotropic structure, and the force of attraction between pigment particles, do not increase in a corresponding manner. The above effects, and the formerly described phenomena of parallel slopes of a series of suspensions originating from one concentrated suspension, make feasible a concept that the pigment structures may be compared on the basis of their behaviour at some particular value of liquid viscosity. Using as a reference standard suspensions in toluene, or more correctly, suspensions in a reference liquid of kinematic viscosity 1 cst, the values of F and β of any suspensions are *reduced* according

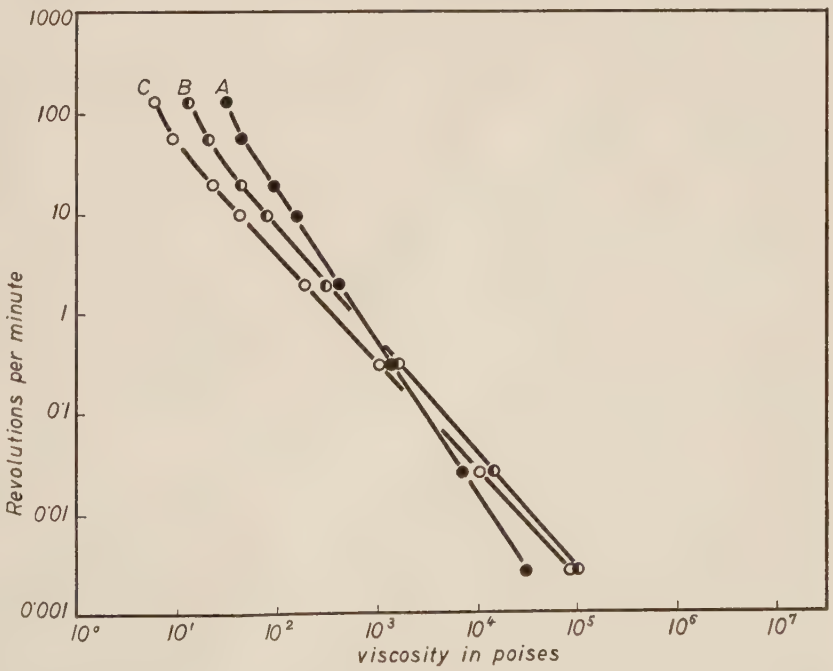


Fig. 23. Rheological curves for the suspension of rutile in glycerol at various temperatures. Rutile volume concentration is 0.203. Curves *A*, *B* and *C* correspond to temperatures 25 °C, 57 °C, and 77 °C, respectively

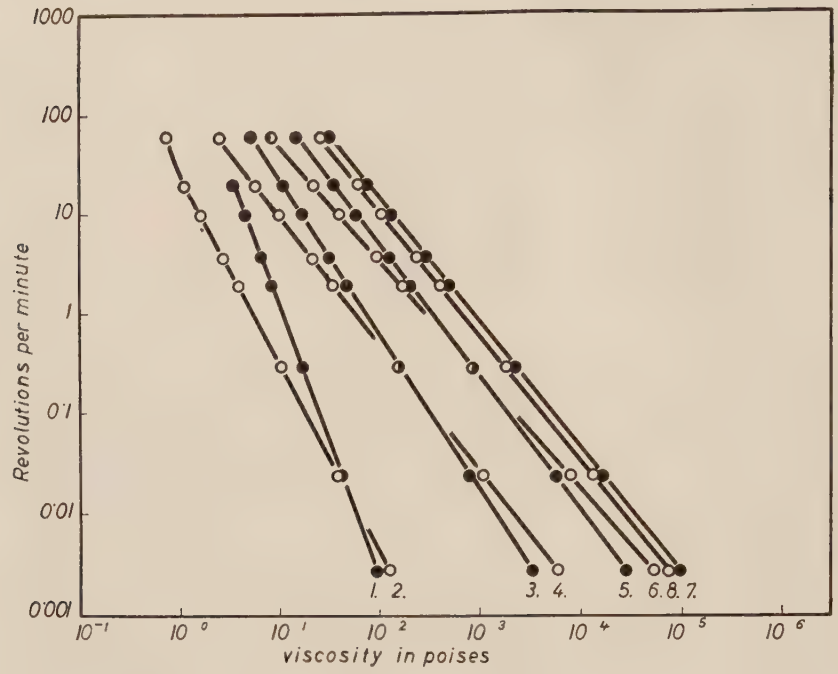


Fig. 24. The rheological curves of iron oxide suspensions in the medicinal paraffin oil, at various temperatures and concentrations. Curves 1, 2, 5 and 7 correspond to suspensions of sedimentation volume, F, equal to 0.27, 0.55, 0.91 and 1.24, respectively, at 25°C. Curves 2, 4 and 6 correspond to suspensions 1, 2 and 3, but at 58°C. The curve 8 corresponds to the suspension 7, but at 46°C

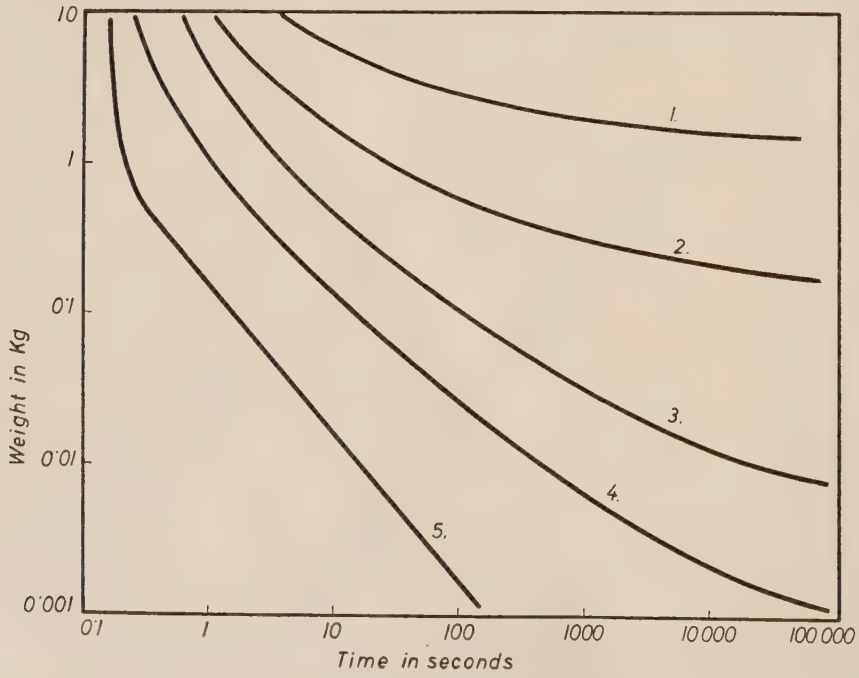


Fig. 25. Yield value as time-dependent function. The curves illustrate flow curves for thixotropic suspensions of rutile in a 0.3 poise oil. Curves 1, 2, 3, and 4 correspond to suspensions of sedimentation volume, F, equal 2.5, 2.0, 1.5, and 1.0, respectively. Degree of flocculation, β, is constant. The curve 5 represents the liquid alone

to the following equations:

$$F_r = F(1+0.59\log\beta_r)^{-\log\eta_v} \quad [9]$$

$$\beta_r = \beta(1+0.59\log\beta_r)^{-\log\eta_v} \quad [10]$$

where: η_v viscosity of the liquid, in centistokes, F and β experimental values of sedimentation volumes and of the degree of pigment flocculation; F_r and β_r "reduced" values of the respective F and β.

The sedimentation volumes, F, and the degrees of flocculation, β, measured in suspensions of various viscosities may be thus expressed in the terms of *reduced* values F_r and β_r, such method enabling a direct comparison of differing types of suspensions. When the reduced values on our arbitrary scale are employed, all the suspensions of the same values of F_r and β_r are characterised by identical rheological slope, relative viscosity and the critical rate of shear, *independently* of the actual viscosity of the respective liquid (vehicle). It may be considered that such an arbitrary scale allows to obtain a picture of the structures existing in suspensions, their strengths, and a qualitative order of adhesion between pigment particles.

The relationship of parameters in suspensions of various compositions is given by formerly mentioned equation; however, in the appropriate places the reduced values,

F_r, and β_r, should be used. It is possible to deduce the values of one parameter, when the other parameters are known, using either suggested equations or diagrams. It has to be, however, realised that the general picture of behaviour of flocculated suspensions is given only in a first approximation, and thus some changes in the coefficients values may be sometimes necessary.

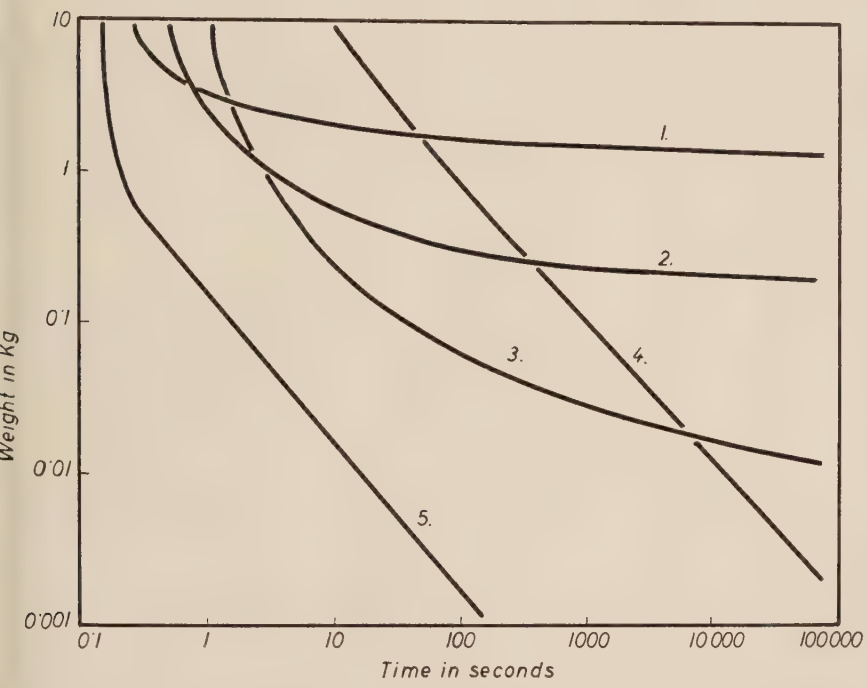


Fig. 26. Yield value and flow in thixotropic suspensions of rutile in a 0.3 poise oil. Yield value is a time-dependent function. The curves represent equilibria flow values for suspensions of $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3 > \beta_4$; $\beta_4 = 1$; The curve 5 represents the liquid alone

c) The effect of temperature on the suspension viscosity and on the thixotropic slope

It is rather commonly accepted that an increase in temperature is followed by a decrease in the viscosity of the investigated matter. However, quite opposite phenomena were observed in a number of specific cases. An increase in the thixotropic slope was observed in practically all the experiments carried out in this study (fig. 24).

The investigation of the temperature effect on viscosity and thixotropy was carried out by following means. Firstly, series of concentrated suspensions were diluted with liquids of chosen viscosities in such a way, that, at widely differing and fixed temperatures, the final liquids viscosities were equal in all systems belonging to one series. Sedimentation volume determinations were subsequently carried out, all the possible care being taken that the dilution and the temperature should not affect the pigment dispersion to any noticeable degree. The results of these series showed that the sedimentation volumes of flocculated suspensions increase with an increase in the temperature.

Secondly, a use was made of the formerly described phenomenon where one suspension diluted with a number of liquids of various viscosities (at constant temperature, such dilutions not interfering with pigment dispersion) gives a series of suspensions characterized by the same value of the thixotropic slope, S, and the same relative viscosity, $\eta_r = \eta/\eta_v$, at any fixed rate of shear; such phenomenon may be called a phenomenon of "parallel slopes". If a change of temperature would cause only a change in the viscosity of the liquid (vehicle), the thixotropic slope of any suspension should not change with the change of temperature. As may be seen, however, a change in the temperature is followed mostly by a change in the thixotropic slope (fig. 23; table 2). It was even attempted firstly to relate the slope, S, directly to the changes of temperature, following relationship being obtained:

$$S' = S\,(1 + k \cdot \Delta) \quad \text{in } ^\circ\text{C} \qquad k = \text{ca. } 0.8$$

However, it was observed subsequently that in suspension of high sedimentation volumes (F around and above unity) the thixotropic slope occasionaly decreased with an increase of temperature. This effect was explained by the effect of compression, and it indicated that the main temperature-dependent parameter is the sedimentation volume.

All the data on suspensions viscosity, thixotropic slopes, and sedimentation volumes indicate that an increase in temperature causes an increase in the sedimentation volume of flocculated pigment suspensions.

The functional relationship between the sedimentation volumes and the temperature may be represented by the following empirical equation:

$$F'' = F' (1 + k \cdot \Delta \log \beta_r) \qquad [11]$$

where F'' and F' are sedimentation volumes at temperatures t'' and t', respectively; Δ in °C is the increase in temperature in centigrades and it is equal to $t'' - t'$; β_r is the reduced degree of flocculation; the coefficient k is equal to 0.03 in most cases.

Table 2

The effect of temperature on thixotropic slope, S

F	V_p	Temp. °C	S	η_2 r. p. m. poises	η_2 r. p. m. stokes
1. Alumina silicate in paraffin oil					
2.05	0.21	23.3	7.0	1400	1120
—	0.21	43.3	5.2	800	640
1.23	0.125	23.3	6.9	550	500
—	0.125	43.3	7.7	460	418
0.85	0.087	16.6	5.25	200	194
—	0.087	37.8	6.9	170	165
0.63	0.065	24.0	4.6	60	61
—	0.065	63.0	6.6	46	46.6
0.45	0.046	24.0	3.4	20	21
—	0.046	56.0	4.4	12	12.6
2. Carbon Black—Red Lead in paraffin oil					
1.64	0.175	21.0	7.1	1900	1440
—	0.175	43.3	7.6	1600	1210
1.15	0.122	27.0	6.2	370	310
—	0.122	110.0	8.7	410	345
0.79	0.084	27.0	4.7	88	83
—	0.084	43.3	6.0	80	76
0.41	0.044	25.5	3.2	18	18.2
—	0.044	63.0	4.9	10	10.1

Alternatively, this relationship may be represented by the following expression, analogous to the gas-equation:

$$F''/F' = (T''/T')^{k \cdot \log \beta_r} \qquad [12]$$

where F'' and F' are sedimentation volumes corresponding to the absolute temperatures T'' and T', respectively; the coefficient k appears to be equal to 8.1, in many suspensions.

The changes in the degree of pigment flocculation may be represented by an equation analogous to the equation 11.

$$\beta'' = \beta' (1 + k \cdot \Delta \log \beta_r) \qquad [13]$$

where β'' and β' are degrees of flocculation at the temperatures t'' and t', respectively Δ °C is the increase in temperature in centigrades and is equal to $t'' - t'$; the coefficient k is equal to 0.03 in most cases.

An increase in the sedimentation volume, F, (and therefore, in the degree of flocculation β), of flocculated suspension with an increase in temperature, affects the suspension viscosity in two ways:

Firstly, the viscosity of the liquid (or vehicle) is decreasing; secondly, the structural (thixotropic) viscosity is increasing.

Therefore, the resulting suspension viscosity may be higher or lower at elevated temperatures, depending on the relative contributions of the two respective components of viscosity.

The increase in suspension viscosity will be more evident at lower rates of shear, and in highly flocculated suspensions.

The above changes may be evaluated by the means of given equations and diagrams.

d) "Yield value" as a function of time and sedimentation volume

The concept of "yield value" was commonly used in an idealized system characterized by the intercept of stress-axis by the rheological curve (or an asymptote of the latter) when plotted linearly as the stress against the rate of shear. It was assumed that such an intercept, which for actual systems has to be obtained by extrapolating an asymptote of the rheological curve till an intercept with the stress axis, gives a value for rigidity of particular suspension.

However, there is a *fallacy* in the above approach. As already observed by *de Waele* (34), such intercept may be observed even in case of Newtonian liquids, and therefore such approach has to be false. Morever, when rheological curves are plotted on log-log paper as rate of shear against viscosity, or in former co-ordinates, a straight line is obtained which clearly indicates that no *real* system does contain a "yield value" which could be defined by one-point intercept, and which could be used as a measure of rigidity.

The doubts in the very existence of "yield value" were already expressed by others (12, 13). It is considered that the term "yield value" is misused and is based on the misinterpretation of natural phenomena. There is no energy barrier required to break down the pigment structure. The structure of the flocculated pigment suspension ("gel") may be broken in a fraction of second by a large force, or in hours by a smaller force. Two analogous phenomena may be mentioned. Firstly, it was considered (36) that even stone formations may flow, if the time periods are long enough. Secondly, in the study (37) of the fatigue modulus of glass it was observed

that even a slight stress will break the glass if only it lasts for a sufficiently long time.

In the investigation carried out by the author using various instruments, including viscometers, mobilometers, etc., it was found out that the force required to break-down the structure and cause a flow in thixotropic suspensions is time-dependent and must be represented by a curve with *time* as one of the parameters (figs. 25 and 26).

The breakdown of the thixotropic structure may be caused by the application of increasing rates of shear, or by increasing stress, or it may be evident while increasing the time periods of the applications of the stress or the rate of shear, respectively; these problems will be more elaborated in the following part on "kinetics".

There is however a barrier as far as flow is concerned. The flow of a suspension can take place only when the hydrodynamic volume of the solid phase (pigment volume plus immobilized liquid) is reduced by the action of shear to the values below unity. The presence of the *free liquid* is essential for flow.

As may be seen from figs. 25 and 26 the force-time equilibria curves do not show sharp lines of demarcation between the more and less flocculated suspensions, or suspensions containing lower or higher pigment concentrations. Even in the case of high sedimentation volumes, or high degrees of flocculation, where the force-time curve tends to become parallel to the time axis, the yield value obtained is not a "yield value" in the sense that no flow will take place below a certain load; merely, that the time taken will be abnormally long.

Should the force acting on suspension be of the non-equilibrium type, that is, the force is applied for too short time periods, the structure of the pigment suspension either does not have to decrease to F-values below unity, or, alternatively, the recovery rate is of equivalent time period. Consequently, no flow takes place, while a change in shape may take place.

Putties and other highly thixotropic materials of high F- and β-values, retain their shape when no external forces are acting due to the fact that under the zero rate of shear the viscosity of such suspensions tends toward infinity (which is evident from log-log plots of rheological curves), whereas the hydrodynamic volume of the solid phase tends toward unity.

The concept of "yield value" could be retained consequently as a *time-dependent* value required to decrease the hydrodynamic volume of the solid phase below unity, or alternatively, required to decrease the degree of flocculation, β, to the level assuring the sedimentation volume, F, being below unity; therefore ensuring the presence of the free liquid without which the flow cannot take place.

In this concept the yield-value has to be represented by a curve; or alternatively, the time of force application has to be specified. Thus we may consider, say, "10 seconds-yield value", or "100 seconds-yield value", etc., realizing however their origin and meaning.

Conclusions

The investigation into the viscosity and thixotropy of concentrated pigment suspensions in Newtonian liquids was concerned mainly with the equilibria states. The kinetics of the thixotropic-Newtonian suspensions, as well as equilibria states of suspensions in non-Newtonian vehicles, and of suspensions of differing rheological type (35), will be reviewed in the following papers.

The complexity of the discussed problems is due to an intimate inter-relationship of the following parameters: sedimentation volume (F), thixotropic slope (S), degree of flocculation of pigment particles (β), viscosity of the liquid phase in kinematic units (η_v), viscosity of the suspension at various rates of shear (η), hydrodynamic volume of the dispersed pigment (F_∞), and temperature. The effects of solid-liquid interfaces and the adsorption effects are reviewed elsewhere (23, 24).

The obtained patterns were deduced from a variety of experiments, many of which were not undertaken specifically with the presented study in mind. The use of *Brookfield* viscometer as the main instrument in this investigation resulted in some approximation in the respect of the rates of shear.

Much more extensive data will be required before the proposed relationship and equations can be considered anything but tentative. However, the proposed treatment seems to account at least semiquantitatively for the micro-rheological behaviour of thixotropic suspensions and allows to predict the effects of many various parameters.

Following generalizations may be suggested for suspensions in simple (Newtonian) liquids:

1. A thixotropic ("Thixotropic-Newtonian") suspension is characterized by the shape of its rheological curve obtained by plotting kinematic viscosity against the rate of shear on log-log paper; such curve consists of two straight lines, one being inclined (angle α) to the axis of rates of shear, and the other being parallel to the same axis, while the intercept of these two lines corresponds to the critical rate of shear.

2. A rheological curve of the above type may be described by two following values: firstly, be the thixotropic slope (S) of the inclined part of the curve, and, secondly, by the viscosity of the suspension at infinite rate of shear (η_∞).

3. The thixotropic slope is affected by a "crowding effect" which is due to the pigment presence as such; an increase in the pigment concentration (or the hydrodynamic volume of the solid phase at total dispersion, F_∞) causes an exponential increase in suspension viscosity and may cause an increase or decrease in the value of slope. The latter is due to the "compression effect" which takes place in suspensions of sedimentation volumes, F, above unity.

4. The thixotropic slope and viscosity increase with an increase in the degree of flocculation (β); however, the increase of the thixotropic slope may be reversed by "compression effect".

5. The thixotropic slope may increase or decrease on dilution, depending on the values of F and β.

6. The thixotropic slope remains constant and the rheological curves are parallel in suspensions differing only in the viscosity of the liquid phase, other parameters being constant.

7. Suspensions in liquids of various viscosities may be compared with each other using "reduced" values of sedimentation volume, F_r, and "reduced" values of the degree of flocculation, β_r.

8. An increase in the temperature causes an increase in the sedimentation volume (F) and in the degree of flocculation (β).

9. An increase in temperature affects the suspension viscosity in two ways: firstly, by a decrease in liquid's viscosity, and secondly, by an increase in thixotropy, the latter being due to an increase in the pigments' degree of flocculation. Suspension viscosity may increase or decrease with an increase of temperature, depending on the values of the respective viscosity components.

10. Thixotropy and flocculation are two aspects of the same phenomenon and are intimately related; flocculated suspensions are thixotropic, and thixotropic suspensions contain flocculated pigment.

11. A total non-equilibrium dispersion (deflocculation) of pigment particles takes place at rates of shear above the critical rate of shear. The relative viscosity of such mechanically dispersed suspension is equal in value to the relative viscosity of an equilibrium dispersion of the same suspension caused by an adsorption of efficient wetting and dispersing agents.

12. The break-down of the thixotropic structure may be caused by the application of increasing rates of shear, or by increasing stress, and it may be evident, sometimes, while increasing the time periods of the application of stress or rate of shear, respectively. (This problem will be more elaborated in the following part on "kinetics".) The rigidity of such suspensions cannot be measured by means of yield-value.

13. The "yield value" is a time-dependent value required to decrease the degree of pigment structure and the sedimentation volume, F, (and thus the hydrodynamic volume of the solid phase) to values below unity, therefore assuring a presence of the "free liquid" without which the flow cannot take place.

Acknowledgements

I am indebted to Mr. *R. C. Parker* (Commonwealth Litharge & Red Lead Co), Mr. *F. J. Lubbock* (B. A. L. M. Paints Pty. Ltd.), and (late) Mr. *L. Coveney* (Taubmanns Industries Limited), for helpful discussions and support of this study.

Summary

The thixotropy and viscosity of concentrated pigment suspensions in Newtonian liquids, such as toluene, paraffin oil, glycerin, etc., were investigated using a rotational viscometer. The sedimentation volume of pigment suspensions and the degree of flocculation of the pigment were found to be the main parameters, the others being liquids viscosity, temperature, and the viscosity of suspension above the critical rate of shear.

The thixotropic effect was related to the "slope" of the rheological curve plotted on the log-log graph as kinematic viscosity against the rate of shear. The slope increases with an increase in sedimentation volume, F, and with an increase in the degree of flocculation, β, the latter being measured as a ratio of the sedimentation volume of the investigated suspension, to the sedimentation volume of suspension of the same pigment composition, but at absolute pigment dispersion. An increase of pigment concentration caused a marked "crowding effect", which increased exponentially, and at very high pigment concentrations overshadowed the

structural viscosity. The slope, S, is influenced by this "crowding effect" and as well by a "compression effect", the latter being observed in all cases when pigment free volume (sedimentation volume) was higher than unity.

An increase in the liquids (or vehicle) viscosity caused an increase in the sedimentation volume, the effect being more marked at higher values of β; however, the slope of the rheological plot may remain constant, if the pigment concentration and the pigment degree of flocculation remain constant (in respect to the standard state). A change in temperature, however, influences both the sedimentation volume and the rheological slope. Therefore, an increase of temperature causes an increase in the thixotropy of suspensions.

An increase of temperature influences the suspension viscosity by a double action: firstly, by a decrease of liquids viscosity, and secondly, by the increase of thixotropy. Depending on the components values, suspension viscosity may increase or decrease with an increase in temperature.

The effect of an increasing rate of shear is associated with two factors: firstly, with the shearing-off lyospheres, secondly, with the mechanically induced non-equilibrium dispersion of pigment particles.

A plot of viscosity against the rate of shear on a log-log paper indicates clearly the fallacy of "yield value" as an intercept of stress-axis and the extrapolated rheological curve, drawn on a linear graph. The yield value as such, however, exists, and is a time-dependent function.

Only the equilibria states are discussed, and the inter-relationships of various parameters are illustrated by 26 figures and some semi-quantitative equations.

Zusammenfassung

Thixotropie und Viskosität konzentrierter Pigmentdispersionen in *Newton*schen Flüssigkeiten, z. B. Toluol, Paraffinöl, Glyzerin usw., wurden mit einem Rotations-Viskosimeter untersucht. Das Sedimentvolumen von Pigmenten und der Grad der Flockung wurde als der hauptsächliche Parameter festgestellt; die anderen sind Viskosität, Temperatur, und die Viskosität der Suspension oberhalb des kritischen Geschwindigkeitsgefälles. Der Thixotropie-Effekt kann ausgedrückt werden durch den Anstieg der Fließkurve, die auf doppelt logarithmischem Papier als kinematische Viskosität gegen das Geschwindigkeitsgefälle aufgetragen wird. Der Anstieg derselben nimmt zu mit Zunahme im Sedimentvolumen F und ebenfalls mit Zunahme im Grad der Flockung. Die letztere wurde gemessen als Verhältnis des Sedimentvolumens der untersuchten Suspension zum Sedimentvolumen der Suspension von derselben Pigmentzusammensetzung, aber bei vollkommener Pigmentdispersion.

Eine Zunahme der Pigmentkonzentration bewirkt ein Zusammendrängen von Partikeln ("crowding effect"), das exponential zunimmt und bei sehr hohen Pigmentkonzentrationen die Strukturviskosität überschattet. Der Anstieg S ist beeinträchtigt durch diesen "crowding effect" und einen "Kompressionseffekt". Der letztere wurde in all den Fällen, in denen das Sedimentvolumen des Pigmentes größer als eins war, beobachtet.

Eine Zunahme in der Flüssigkeitsviskosität ruft eine Zunahme im Sedimentvolumen hervor. Der Effekt trat deutlicher hervor bei höheren Werten von β; der Anstieg der Fließkurve kann jedoch konstant bleiben, wenn die Pigmentkonzentration und der Grad der Pigmentflockung ebenfalls konstant bleiben. Eine Änderung in der Temperatur jedoch beeinflußt sowohl das Sedimentvolumen F als auch den rheologischen Anstieg S. Eine Erhöhung der Temperatur hat eine Zunahme der Thixotropie der Suspension zur Folge.

Eine Zunahme der Temperatur hat eine zweifache Folge auf die Suspensionsviskosität: erstens eine Erniedrigung der Flüssigkeitsviskosität und zweitens eine Zunahme der Thixotropie. Ausgehend von dem zahlenmäßigen Wert der Komponenten kann die Suspensionsviskosität zunehmen oder abnehmen mit einer Zunahme der Temperatur.

Der Effekt eines zunehmenden Geschwindigkeitsgefälles ist verbunden mit zwei Faktoren: erstens der Abscherung der „Lyosphären", zweitens mit einer mechanisch beeinflußten Nicht-Gleichgewichts-Dispersion von Pigmentteilchen.

Die graphische Darstellung von Viskosität gegen Geschwindigkeitsgefälle auf doppeltlogarithmischem Papier zeigt deutlich den Trugschluß des „yield value", das als ein Schnitt von Schubspannungsachse und der extrapolierten Fließkurve auf linearem Papier normalerweise aufgetragen wird; eine Fließgrenze als solche existiert jedoch und ist eine zeitabhängige Funktion.

Nur die Studien der Gleichgewichtszustände werden diskutiert und ihre Abhängigkeit von verschiedenen Parametern durch 26 Abbildungen und halbquantitative Gleichungen dargestellt.

References

1) *Freundlich, H.* and *Röder*, Trans. Faraday Soc. **34**, 308 (1938).
2) *Pryce-Jones, J.*, Kolloid-Z. **129**, 96 (1932).
3) *Goodeve, C. F.* and *G. W. Whitfield*, Trans. Faraday Soc. **34**, 511 (1938).
4) *Evesom, C. F.*, J. Oil Colour Chem. Assoc. **40**, 456 (1957).
5) *Ward, S. G.* and *R. L. Whitmore*, Brit. J. Appl. Phys. **1**, 325 (1950).
6) *Whitmore, R. L.*, J. Inst. Fuel **30**, 238 (1957).
7) *Eveson, G. F.*, J. Oil Colour Chem. Assoc. **41**, 150, (1958).
8) *Asbeck, N. K.* and *M. van Loo*, Ind. Eng. Chem. **46**, 1291 (1954).
9) *Zettlemoyer, A. C.* and *G. W. Lower*, J. Colloid Sci. **10**, 29 (1955).
10) *Wolf, L.* and *R. Kuntz*, Farbe u. Lack **1954**, No. 11, 483.
11) *Asbeck, W. K.*, G. *A. Sherer* and *M. van Loo*, Ind. Eng. Chem. **47**, 1472 (1955).
12) *Dintenfass, L.*, J. Oil Colour Chem. Assoc. **41**, 125 (1958).
13) *Voet, A.*, Amer. Ink. Maker **35**, No. 4, 34 (1957).
14) *Robinson, J. V.*, J. Phys. Coll. Chem. **53**, 1042 (1949).
15) *Mooney, M.*, J. Colloid Sci. **6**, 162 (1951).
16) *Maron, S. H., B. P. Madow* and *I. M. Krieger*, J. Colloid Sci. **6**, 584 (1951).
17) *Roscoe, R.*, Brit. J. Appl. Phys. **3**, 267 (1952).
18) *Dintenfass, L.*, Chem. Ind. **1957**, 141.
19) *Steinour, H. H.*, Ind. Eng. Chem. **36**, 840 (1944).
20) *Dintenfass, L.*, Paint J. Australia **1957**, March, p. 9.
21) *Reiner, M.* and *R. S. Rivlin*, Kolloid-Z. **43**, 72 (1927).
22) *Derjaguin, B. V.*, Disc. Faraday Soc. **18**, 180 (1954).
23) *Dintenfass, L.*, M. Sc. Thesis, N.S.W. University of Technology, 1958.
24) *Dintenfass, L.*, Kolloid-Z. **161**, 60 (1958).
25) *Moilliet, J. L.*, Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity **4**, 162 (1957).
26) *Adams*, The Physics and Chemistry of Surfaces (London 1941).
27) *Damenerell, V. R.* and *A. Urbanic*, J. Phys. Chem. **48**, 125 (1944).

28) *Garner, F. H., M. F. Mohtadi* and *C. W. Nutt*, J. Inst. Petr. **38**, 983 (1952).
29) *Baddeley, A. R. W., A. H. Nissan* and *F. H. Garner*, J. Inst. Petr. **35**, 141 (1949).
30) *Dintenfass, L.*, Kolloid-Z. **151**, 154 (1957).
31) *Dintenfass, L.*, Kolloid-Z. **155**, 121 (1958).
32) *Lower, G. W., W. C. Walker* and *A. C. Zettlemoyer* J. Colloid Sci. **8**, 116 (1953).
33) *Mehnert, K.*, F.A.T.I.P.E.C. **1953**, 154.
34) *de Waele, A.*, and *G. L. Lewis*, Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity **2**, 469 (1957).
35) *Dintenfass, L.*, J. Appl. Chem. **8**, 349 (1958).
36) *Carey, S. Warren*, J. Geol. Soc. Australia **1**, 67 (1953).
37) *Glathart, J. L.* and *F. W. Preston*, J. Appl. Phys. **17**, 189 (1946).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2-6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Georg-Voigt-Str. 1.*

Herausgeber und Verlag

Über die „Kettenlängendifferenz" der Zellulose

Von H. Dolmetsch (Neumünster)[1])

Mit 1 Tabelle

(Eingegangen am 24. Februar 1959)

Nach *Staudinger* (1) ist es unter bestimmten Bedingungen möglich, Zellulosepräparate ohne Depolymerisation in „polymeranaloge" Salpetersäureester („Trinitrate") zu überführen. Das Verhältnis: Nitrat–DP : Zellulose–DP ist jedoch bei nativen Faserzellulosen – im Gegensatz zu umgefällter Zellulose – regelmäßig sehr viel größer als 1. Diese Abweichung wird gewöhnlich auf die Verseifung von Estergruppen in alkalischen Medien zurückgeführt. Diese durch Oxydation entstandenen „Fehlerstellen" im Kettenmolekül sollen jedoch gegen hydrolytische Angriffe beständig sein und daher bei der Nitrierung erhalten bleiben (2).

Demgegenüber weisen neue Beobachtungen darauf hin, daß die Kettenlängendifferenz vorwiegend als Strukturproblem aufzufassen sein dürfte. Die Nitrat-Viskosität fällt nämlich um so weiter ab, je mehr die Ordnungsbereiche (3) zerteilt werden, welche in der nativen oder aus Lösung neugebildeten Faserform vorliegen. Man kann unschwer nachweisen, daß das Nitrat–Cuoxam–DP-Verhältnis von 1,3–1,5 (maximal 3,0), wie es in technischen Zelluloserohstoffen (Zellstoffe, Linters, Baumwolle) vorliegt, nach dem Auflösen in Kupferoxydammoniak oder als Viskose nur dann bis auf 1 reduziert wird, wenn die Zellulose „amorph", d. h. in Flockenform gefällt wird. Spinnt man jedoch aus den betreffenden Lösungen Fäden oder löst man die bereits ausgefällte, das Nitrat–Cuoxam–DP-Verhältnis 1 aufweisende „amorphe" Zellulose erneut auf und verspinnt sie, so erhält man das ursprüngliche Nitratverhältnis ganz oder weitgehend angenähert wieder zurück.

Der Nitrat-Polymerisationsgrad steigt hierbei um so höher über den aus der Kupferoxydammoniaklösung ermittelten Polymerisationsgrad hinaus, je mehr die Ausbildung großer sekundärer Ordnungszonen gefördert wird. So findet man die höchsten Nitratverhältnisse an heiß verstreckten, stark orientierten Viskose-Spinnfasern, die ohne Modifikatoren gesponnen wurden und ungebleicht blieben.

Bemerkenswert ist ferner, daß das DP-Verhältnis Nitrat–Cuoxam der „amorph" gefällten Zellulose um so tiefer sinkt, je stärker das vorhergehende Lösungsstadium verdünnt war oder je wirksamer die Solvatation des Lösungsmittels ist.

[1]) Neumünster/Holstein, Anscharstr. 8.

So wurde z. B. an Fällungen aus Lösungen von Linters in Kupferoxydammoniak (13 g/l Cu, 200 g/l NH_3) die folgende Reihe festgestellt:

Tabelle 1

Zellulose-konzentration	Nitrat–DP	Cuoxam–DP	DP-Verhältnis Nitrat:Cuoxam
Ausgangsmaterial, nicht umgefällt	2675	2040	1,31
1%ige Lösung	1688	1632	1,035
0,5%ige Lösung	1654	1642	1,007
0,1%ige Lösung	1592	1734	0,918

Auch in Verdünnungen technischer Viskosen wurden ähnliche Abstufungen gemessen. Dagegen gelingt es, durch Perxanthogenierung, z. B. nach der Vorschrift von *Bartunek* (4), das Nitratverhältnis sehr viel tiefer zu senken.

Fällung aus	Nitrat–DP	Cuoxam–DP	DP-Verhältnis
0,1%iger Lösung	1148	1660	0,692

Am bedeutungsvollsten erscheint jedoch die Beobachtung, daß auch aus der auf diese Weise durch maximale Solvatation veränderten Zellulose vermittels einer erneuten Umwandlung in Viskose von technischer Konzentration Spinnfasern mit normalen Eigenschaften und dem üblichen DP-Verhältnis von $\sim 1{,}3$ gewonnen werden können. Der Nitrat–DP wird auf diese Weise nachträglich verdoppelt. Hieraus wird geschlossen,

1. daß die Nitrat-Viskosität nur in begrenztem Umfang Rückschlüsse auf die wahre Kettenlänge eines Zellulosepräparats gestattet,
2. daß das Verhältnis Nitrat–DP : Cuoxam–DP als Maß für Vorhandensein und Umfang geordneter Bereiche dienen kann,
3. daß auch in hochverdünnten Kupferoxydammoniaklösungen noch nicht jener Grad der Zerteilung erreicht ist, der in verdünnten perxanthogenierten Viskosen vorliegt.

Anmerkung: Die Nitrierung der „amorph" gefällten Zellulosen kann auch nach Inklusion nicht mit solchen

Nitriergemischen erfolgen, die eine Zwischentrocknung erfordern. Einwandfrei lösliche und abbaufreie Nitrate erhält man durch Verdrängen des Wassers mit Eisessig, zuletzt unter Zusatz von Essigsäureanhydrid, worauf unter Kühlung die zur Bildung des von *Harland* (5) angegebenen Essigsäure-Nitriergemisches erforderliche Salpetersäure hinzugefügt wird. Die Faserzellulosen wurden auf dieselbe Weise nitriert.

Schrifttum

1) z. B.: *Staudinger, H.* und *Rolf Mohr*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 2299 (1937).

2) *Staudinger, H.* und *A. W. Sohn*, Cellulosechemie **18**, 25 (1940); *Wandel, M.*, Angew. Chem. **14**, 448 (1958).

3) *Dolmetsch, H.*, Papier **13**, 37 (1959).

4) *Bartunek, R.*, Kolloid-Z. **159**, 147 (1958).

5) *Harland, W. G.*, Shirley Inst. Mem. **28** (1935).

Versuch der chromatographischen Isolierung einer endokrin hochwirksamen kolloiden Fraktion aus wäßrigen Gewebsextrakten

Von W. J. Mach und Ch. Mach (München)[1])

(Eingegangen am 11. Februar 1959)

Nach *Filatow* können im tierischen Gewebe unter subletalen Bedingungen biogene Stimulatoren entstehen, die sich (als wäßrige Gewebsextrakte) therapeutisch anwenden lassen. Man fand jedoch *bisher keinen spezifischen* neuen biochemischen *Wirkstoff*, der die als *erwiesen* geltende (1) *therapeutische Bedeutung* derartiger Extrakte zwanglos erklären könnte. Man fand zwar bestimmte Stoffwechselwirkungen (2), Wundhormonwirkungen (3) und andere in vitro studierbare Effekte, der Mechanismus blieb jedoch unklar. Die Wirkung von Hormonspuren (Choriongonadotropin und Oestrogene) konnte ausgeschlossen werden, denn die Dosen müßten 1000–10000fach höher liegen, um klinisch in Erscheinung zu treten (4). Ähnliches gilt für Enzyme und Vitamine. Die übrigen Bestandteile der *Filatow*schen Gewebsextrakte wie Aminosäuren, Salze u. a. erscheinen in diesem Zusammenhang ohne Bedeutung (s. w. u.). Die Vermutung (5), daß der Extrakt eben „als Ganzes" so wirksam sei, ist biochemisch gesehen nicht überzeugend. – Unseres Erachtens ergibt sich folgende Problematik: a) Unterstellt man die Existenz der Stimulatoren, so dürfte es nur eine Frage der Methodik sein, diese zu isolieren. b) Da aber auch *nicht* nach *Filatow* konservierte Extrakte (6), z. B. sofort aufbereitete Plazenta, sowie die Einpflanzung nicht resorbierbarer Implantate (7), mißglückte Transplantationen (7) und schließlich Traumen, z. B. Wundsetzung (7), therapeutisch ähnlich wie eine Stimulator-Applikation wirken können, vermuten wir, daß die biogenen Stimulatoren *endogen* aus körpereigenen (Proteinabbau nach Trauma) oder körperfremden (Extrakt-Applikation) Bausteinen *synthetisiert* werden, und zwar unter essentieller Mitbeteiligung biochemischer Leistungen des lebenden Körpers. Vorerst wandten wir uns dem Problem der Isolierung zu. Die Beschäftigung der abiotischen Synthese der Eiweißkörper (8) ließ uns vermuten, daß es sich bei den biogenen Stimulatoren um kolloidale und empfindliche (Oxydation) Stoffe handeln könne, die nur in äußerst kleinen Mengen vorkommen. Hinsichtlich einer chromatographischen Isolierung derartiger Stoffe mit vorerst unbekanntem Chemismus verdient normalerweise die Adsorptionschromatographie gegenüber der Verteilungschromatographie den Vorzug, da man bei ersterer unbekannte Reaktionen mit der laufenden Phase weniger zu befürchten hat. Folgende Methoden zogen wir näher in Betracht: 1. Säulenmaterial mit *hoher Selektivität*. Wir vermuten zwar, daß bestimmte Metalloxyde, insbesondere Eisenoxyde und davon wiederum insbesondere das durch Entwässern von amorphem Eisen-III-oxydaquat (9) entstehende α-Fe_2O_3, eine gewisse Selektivität für den gesuchten Stoff besitzen, aber das Problem einer schonenden Eluierung ließ uns vorerst von dieser Methode Abstand nehmen. 2. Anwendung *weitmaschiger Ionentauscher*, die imstande sind, auch große polare Molekeln zu adsorbieren. Diese Ionentauscher sind als Entfärbungsharze erhältlich, aber ihre Konstitution läßt sich häufig nicht genau erfahren. Eine Sonderstellung nehmen die Zellulose-Austauscher ein, bei denen sich schwach ionisierte Gruppen lose verstreut in einem weitmaschigen, hydrophilen, durch Wasserstoffbrücken zusammengehaltenen Netzwerk von Zellulosemolekeln befinden. Durch die gute Zugänglichkeit der Austauschergruppen werden auch sehr große Molekeln gebunden, durch die Art der Gruppen können sie infolge der lockeren Bindung unter äußerst schonenden Bedingungen selektiv eluiert werden. 3. Wir verwandten für die Voruntersuchungen *blockierte Kationenaustauscher*, d. h. wir setzten das Säulenmaterial unter solchen Arbeitsbedingungen ein, bei welchen die austauschaktiven Gruppen nicht zur Wirkung kommen konnten. Lediglich die *van der Waals*schen Kräfte betätigen sich bei dieser Methodik (10). Man kann dadurch auch großmolekulare Säuren bei niedrigem p_H an einem Kationenaustauscher in der H-Form binden, obwohl Tauscher und der zu gewinnende Stoff gleiches elektrisches Vorzeichen tragen. In undissoziiertem Zustand nämlich vermögen sich Harz und großmolekularer Stoff zu vereinigen; denn letzterer wird trotz gleichgeladener Ankergruppen *durch Allgemeinadsorption in undissoziierter Form festgehalten*. Führt man nun durch Zugabe von Alkali den zu gewinnenden Stoff und den Austauscher in dissoziierten Zustand über, so wird der zu gewinnende Stoff außerordentlich rasch desorbiert. Die Chromatographie wird zweckmäßig von unten nach oben durchgeführt, d. h. die Flüssigkeit wird nicht durch das Chromatographierohr gesaugt, sondern gedrückt. Es ist auch zweckmäßig, das Durchströmen außerordentlich langsam durchzuführen, der Versuch dauert dadurch allerdings bis zu 3 Wochen. Die Eluate der einzelnen Portionen wurden unter Stickstoff gehalten, auch die Eluierung wurde mit möglichst sauerstoffarmen wäßrigen Alkalilösungen durchgeführt, um oxydative Veränderungen zu vermeiden. Diejenige Fraktion, die sich von allen anderen dadurch unterschied, daß sie sich durch *oxydative Maßnahmen* in einen *kirschroten Farbstoff* verwandeln ließ, erweckte unser Interesse. Der Rest dieser Fraktion, der sich in unoxydiertem Zustand befand, wurde durch *Koagulation* und anschließende Zentrifugierung (möglichst hohe Umdrehungszahl, z. B. 15000 U/min) eingeengt. Wäßrige alkalische Lösungen dieser Substanz zeigen in hoher Verdünnung im pharmakologischen Versuch und im Selbstversuch bemerkenswerte Eigenschaften (11). Vermutlich handelt es sich um einen am Zwischenhirn oder/und an der

[1]) München, Trautweinstr. 21.

Hypophyse angreifenden „Steuerstoff". Der Mechanismus dürfte in einer Zwischenkatalysator-Wirkung bei enzymatischen Reaktionen zu suchen sein.

Schrifttum

1) *Borth, R.*, Schweiz. med. Wschr. **88**, Nr. 39 (1958).
2) *Rauch, S.* und Mitarb., Helv. med. Acta **23**, 75 (1956).
3) *Freytag, A.*, Zeiß-Mitteilungen **1**, Heft 3 (1957).
4) s. 1).
5) *Scheerer, A.*, Die Medizinische **1958**, Nr. 36.
6) *Volckmar, H.*, Fortschr. Med. **76**, Nr. 13, 14 (1958).
7) *Schmauß, A. K.*, Therapiewoche **1955**, Heft 7/8.
8) *Mach, W. J.*, Kolloid-Z. **158**, Heft 1 (1958).
9) *Glemser, O.* und *G. Rieck*, Angew. Chem. **69**, Nr. 3 (1957).
10) *Weiß, D. E.*, Nature **166**, 66 (1950).
11) *Mach, W. J.* und *Ch. Mach* (in Vorbereitung).

Silbersol-Synthese durch reduktive Kondensation unter dem Einfluß von Hochspannungsimpulsen

Von W. J. Mach (München)[1])

(Eingegangen am 11. Februar 1959)

Durch Reduktion von 0,5 ml einer 0,1 n $AgNO_3$-Lösung in 500 ml H_2O durch 1 ml 0,1% Hydrazinhydrat-Lösung entsteht Silbersol. Die Lösung ist bei *dieser Methodik grau* und wird meist rasch *trüb* (1).

Bei Untersuchungen mit anderer Aufgabenstellung fanden wir, daß man durch obiges Verfahren dann wesentlich stabilere Silbersole erhält, wenn man die reduktive Kondensation in der Mittelzelle einer Hochspannungs-Elektrodialyse-Vorrichtung vornimmt. Offensichtlich tritt dieser Effekt insbesondere dann auf, wenn man im Augenblick der Kondensation hohe Feldstärken anwendet. Es kamen mittelfrequente Gleichspannungsimpulse mit hohen Spitzenspannungen zur Anwendung (2, 3). Die Feldstärke in der Mittelkammer betrug im Mittel 800 V/cm. Als Dialysemembranen verwandten wir Kunstharz-Kationen- bzw. Anionenaustauschermembranen. Die Versuchstemperatur betrug 20° C. Die Hydrazinhydrat-Lösung muß zuvor im Vakuum destilliert werden. Nach der Verdünnung auf 0,1% wird sie in die Mittelkammer gegeben und im Augenblick der Einschaltung der elektrischen Spannung die betreffende zu reduzierende Silberverbindung eingebracht. Dies kann durch Druck geschehen oder man wirbelt die Hydrazinhydrat-Lösung z. B. durch Rührer stark. Die so erhaltenen kolloiden Silberlösungen sind *beständig*, blaugrün bis gelbgrün und völlig frei von Fremdstoffen wie Reduktionsmittel-Resten und Schutzkolloiden. Derartige Sole sind deshalb interessant, da es allgemein bekannt ist (4), daß man zwar Metallsole (als hydrophobe Sole) relativ leicht durch Schutzkolloide wie Gelatine, Agar, Eiweißstoffe u. a. beständiger und feinteiliger erhalten kann, als dies ohne Schutzkolloide möglich ist, aber daß andererseits die freie Metalloberfläche beim Umhüllungsschutz durch Adsorption blockiert wird. Die kolloidalen Metallteilchen verlieren deshalb einige ihrer spezifischen Eigenschaften und nehmen z. T. Eigenschaften der meist organischen Schutzkolloide an. Im Hinblick auf katalytische Wirkungen (5) und oligodynamische Effekte (6) ist diese adsorptive Blockierung insbesondere bei Edelmetall-Solen unerwünscht. Praktisch zeigt sich die adsorptive Blockierung in einer Verzögerung oder völligen Inhibition der katalytischen Aktivität (7). So wird z. B. die Katalyse von H_2O_2 durch Platinsol durch Gelatine, Gummi arabicum und Dextrin in der gleichen Reihenfolge gehemmt, wie diese Schutzkolloide schützend wirken. Deshalb erscheinen katalytische und bakterizide Prozesse bei Anwendung autostabiler, ungeschützter Edelmetall-Sole unter neuen Gesichtspunkten.

[1]) München, Trautweinstr. 21.

Schrifttum

1) *Thiele, H.*, Praktikum d. Kolloidchemie (Darmstadt 1950).
2) *Mach, W. J.*, El. Med. **3**, Nr. 7 (1958).
3) *Mach, W. J.*, Arzneimittelforschg. **4**, 706–710 (1954).
4) *Kuhn, A.*, Koll.-Chem. Taschenbuch (Leipzig 1953).
5) *Bladergroen, W.*, Physikalische Chemie in Medizin u. Biologie (Basel 1949).
6) s. 5).
7) s. 4).

Aus dem Pilot Laboratorium, Hiratsuka-Kanagawa (Japan) und der Aichi-Gakugei Universität, Nagoya-Aichi (Japan)

Direkte Beobachtung des Autoklavierungsprozesses - Reversible Thermofarbe der Lösungen einiger Schwermetallsalze

Von Tominosuke Katsurai und Kôzô Sone

(Eingegangen am 12. Januar 1959)

Mit einer verbesserten Anordnung – gleichzeitige Beobachtung mehrerer Proben und Beseitigungen der Ungleichmäßigkeiten in der Erhitzung durch Rotation des Probenhalters relativ zum Brenner – wurde beobachtet, daß Kobaltsalze in Lösung als Chlorid, Bromid, Sulfat und Nitrat bei Erhitzung über 100° C nach violett umschlagen. Das geschieht in der Reihenfolge:

$$CoCl_2 > CoBr_2 \simeq CoSO_4 > Co(NO_3)_2$$

Es ist bekannt, daß Kobaltchlorid und -bromid bei Temperaturen unter 100° C gewisse reversible Farbänderungen zeigen. Bei 200° C sind sie sehr beträchtlich. Kobaltsulfat und -nitrat, unter 100° C unveränderlich, zeigen ebenfalls bei 200° C merkliche Änderungen.

Auch die grüne Farbe der Lösungen von Nickelsalzen verändert sich nach gelbgrün hin, und zwar in der gleichen Reihenfolge wie bei den entsprechenden Kobaltsalzen.

Die wohlbekannte Farbänderung von $CuCl_2$ von blau nach grün verstärkt sich erheblich bei Erhitzung über 100° C und verschiebt sich bei 200° C weiter nach gelbgrün. Kupfernitrat zeigt das gleiche viel schwächer. Kupfersulfat dagegen gibt keine Farbänderung. Vielmehr erfolgt bei Temperaturen über 100° C Niederschlagsbildung.

Alle diese Farbänderungen sind in bezug auf die Temperatur reversibel. Sämtliche untersuchten Lösungen waren 0,5 molar.

Schrifttum

1) *Katsurai, T., T. Okubo* und *H. Mikawa*, Kolloid-Z. **154**, 56 (1957).

2) *Katsurai, T.* und *M. Tanaka*, Kolloid-Z. **158**, 58 (1958).

Buchbesprechungen

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. (Weinheim 1958, Verlag Chemie). System-Nr. 42: **Zirkonium,** XXXVII, 448 Seiten mit 57 Abb. Preis: geb. DM 266,—. System-Nr. 43: **Hafnium**, Ergänzungsband. II, 23 Seiten mit 1 Abb. Preis: geb. DM 22,—.

Mit dem Erscheinen dieser beiden *Gmelin*-Bände liegt die Literatur über die Untergruppe 4b (Ti, Zr, Hf, Th) bis Ende 1949 gesammelt vor. Der kleine Hafnium-Ergänzungsband berücksichtigt die von 1940 bis Ende 1949 erschienenen Arbeiten. Wie üblich, beginnt auch er mit der Geochemie des Elementes. Da das Hafnium stets als Begleiter des Zirkoniums auftritt, ist die tabellarische Übersicht über den Zirkonium- und Hafniumgehalt von über hundert Proben verschiedener Mineralien sehr instruktiv. Der folgende Abschnitt über die Gewinnung des Hafniums und seiner Verbindungen, die ja im wesentlichen eine Abtrennung von Zirkonium ist, bringt neben den früher üblichen Methoden nun auch die neueren Verfahren der Verteilung auf zwei Lösungsmittel, der Chromatographie und des Ionenaustausches. Die übrigen Kapitel folgen in der von den anderen Elementen her bekannten Anordnung, für den Nachweis und die Bestimmung des Hafniums wird auf die entsprechenden Abschnitte des Handbuches der analytischen Chemie verwiesen.

Der Band Zirkonium sammelt und ordnet das bis 1950 erarbeitete chemische Wissen über ein Element, das als Metall oder in Form seiner Verbindungen schon eine recht vielseitige Anwendung gefunden hat. Der auf die Kapitel „Geschichtliches", „Vorkommen" und „Gewinnung" folgende Unterabschnitt „Verwendung" zählt neben dem Gebrauch des Metalls als Werkstoff, Legierungsbestandteil und Getter die Verwendung von Zirkoniumverbindungen auf, u. a. als Hartstoffe, in feuerfesten Massen, als Trübungsmittel in Glasflüssen, als Katalysatoren und in der Elektronentechnik. Der Abschnitt über die Darstellung des Zirkoniums im Laboratorium und in der Technik enthält außer den wesentlichen Reindarstellungsverfahren auch technologische Angaben über die Umsetzung von Zirkontetrachlorid mit Magnesium (*Kroll*-Verfahren) und über die Abscheidung des Metalls aus Tetrajodid an glühenden Drähten. Von den weiteren, in der üblichen *Gmelin*-Anordnung folgenden Abschnitten seien nur einige herausgegriffen: Nachweis und Bestimmung des Zirkoniums werden nicht behandelt, hierfür wird auf das Handbuch der analytischen Chemie hingewiesen, jedoch bringt die recht eingehende Beschreibung der allgemeinen Reaktionen der Zirkoniumsalze mit Säuren und Basen eine große Anzahl auch analytisch interessierender Angaben. Von den Legierungen des Zirkons müßten, nach dem *Gmelin*-System, alle Kombinationen mit Elementen niedrigerer Systemnummer im Zirkon-Band erscheinen. Davon sind jedoch die Legierungen mit Magnesium und Zink bereits bei diesen Elementen beschrieben worden, im übrigen lagen bis zum Literatur-Schlußtermin nur Arbeiten über binäre Legierungen des Zirkons mit Sb, Be, Ca, Zn, Cd, Hg (keine Amalgambildung), Ga und Ti vor. Legierungsartige Phasen mit Elementen sehr niedriger Systemnummer, z. B. Silicium, sind im Kapitel „Verbindungen des Zirkoniums" enthalten.

Kolloide Zustandsformen werden beschrieben beim Metall, das man aus seiner pulvrigen Form durch Peptisation in Hydrosole und Organosole überführen kann, ferner an verschiedenen Stellen des Bandes bei einzelnen Verbindungen des Elementes, z. B. $ZrSi_2$-Sole, und in besonders ausführlicher Form beim Zirkoniumdioxydaquat. Das hier beigebrachte vielseitige Material füllt mehr als vier Seiten. An die Radiokolloide erinnert nur eine auf S. 173 versteckte Notiz über das entsprechende Verhalten von Zirkonium-Isotopen. Auf diesem interessanten Grenzgebiet wäre weitere kolloidchemische Forschung erwünscht.

Auch der Zirkoniumband ist, wie erstmals der kurz vorher erschienene Germanium-Ergänzungsband, mit einem deutschen und englischen Inhaltsverzeichnis ausgestattet. Im Hafniumband mit seinem noch einsprachigen Inhaltsverzeichnis wird einen andere Lösung versucht: Die Kapitelüberschriften erscheinen in englischer Übersetzung als Stichworte neben dem Text. Diese das Satzbild sehr störende Anordnung war wohl nur eine Notlösung, und es ist zu hoffen, daß die noch zu erwartenden *Gmelin*-Lieferungen die sehr zweckmäßigen zweisprachigen Inhaltsangaben zu Beginn des Bandes beibehalten.

C. Mahr (Marburg/Lahn)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nr. 45: **Germanium**, Ergänzungsband. XLIV, 576 Seiten mit 290 Abb. (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 337,—.

Die große technische Bedeutung, die das Germanium erlangt hat, beruht auf seinem Halbleitercharakter und den sich daraus ergebenden elektrischen Eigenschaften. Damit tritt die Physik dieses Elementes in den Vordergrund des Interesses, und das *Gmelin*-Institut sah es als seine Aufgabe an, im Ergänzungsband nicht nur die seit 1931, dem Erscheinungsjahr des Hauptbandes, aufgefundenen neuen chemischen Tatsachen zu berücksichtigen, sondern mit diesem Werk auch zugleich eine Sammlung der neuesten Ergebnisse dieses Spezialgebietes physikalischer Forschung herauszubringen. Damit wird eine Entwicklung des *Gmelin*-Handbuches fortgesetzt, die sich schon beim Selenband ankündigte: Wenn bei diesem bereits eine ganze Lieferung dem Selen-Gleichrichter und dem

Selen-Photoelement gewidmet war, so entfallen beim Germanium-Ergänzungswerk volle dreiviertel des umfangreichen Bandes auf die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften des Elementes, wobei natürlich die Germanium-Kristallgleichrichter und -Verstärker (Transistoren) den breitesten Raum einnehmen. Wegen der stürmischen Entwicklung des Gebietes wurde für diesen Band das Datum der vollständigen Literaturerfassung für den chemischen Teil auf Ende 1953, für die optischen, elektrischen und elektrophoretischen Kapitel sogar auf Ende 1954 erweitert. Aber an vielen Stellen im Text, bei den zitierten Patenten und vor allem bei den Angaben über zusammenfassende Veröffentlichungen werden noch wichtige Publikationen der Jahre 1955 und 1956, vereinzelt sogar aus 1957, herangezogen. So ist diese *Gmelin*-Lieferung wahrscheinlich die vollständigste und aktuellste Darstellung über die Physik des Germaniums, die existiert und die zudem noch weit entlegenene und sehr schwer zugängliche Spezialliteratur erschließt. Begrüßenswert ist der Versuch, durch allgemeine Übersichten auch dem Nichtspezialisten ein Eindringen in die umfangreiche Materie zu erleichtern. Dementsprechend werden in der allgemeinen Literaturübersicht zu Beginn des Abschnittes Transistoren, worunter hier allgemein Anordnungen mit mehrfachen Sperrschichten und ausgesprochenen Verstärkereigenschaften verstanden werden, nicht nur zwölf Literaturzusammenstellungen, zehn Monographien und sechzig zusammenfassende wissenschaftliche Veröffentlichungen nachgewiesen, sondern auch über einhundertfünfzig gemeinverständliche Aufsätze erwähnt aus Berufsverbandszeitschriften, populärwissenschaftlicher Literatur und Handbüchern. Auch die Praxis kommt nicht zu kurz. Beim sperrschichtfreien Germanium, seinem Leitfähigkeitsverhalten und seinen lichtelektrischen Eigenschaften werden die praktischen Fragen wie Herstellung, Verwendung und Schaltung der Zellen im Rahmen der einzelnen Kapitel und Unterabschnitte behandelt, beim Germanium mit Sperrschichten wurde weiter aufgegliedert: Auf einen ersten Abschnitt, der über die Grundlagenforschung berichtet, folgt ein zweiter über die Technologie der Germanium-Gleichrichter und -Transistoren, in dem die Verfahren zur Herstellung guter Gleichrichter- und Verstärkeranordnungen in knapper Form, jedoch mit möglichst vollständiger Anführung der Literatur dargestellt werden. Ein drittes Kapitel, das allerdings auf eine vollständige Aufzählung der gesamten einschlägigen Literatur verzichten muß, gibt eine Übersicht über Anwendungen und technisch gebräuchliche Schaltungen der Germanium-Gleichrichter und Transistoren.

Angeregt durch die interessanten und wichtig gewordenen physikalischen Eigenschaften des Elementes sind in den letzten zwanzig Jahren auch sehr zahlreiche rein chemische Arbeiten über Germanium und seine Verbindungen erschienen, so daß die damit gefüllten 162 Seiten des Ergänzungswerkes den Umfang des Hauptbandes um das zweieinhalbfache übersteigen. Hierin kommt die chemische Vielseitigkeit der teils metallischen, teils nichtmetallischen Eigenschaften des Germaniums zum Ausdruck. Für die nun schon mehr als zweihundert Verbindungen mit Ge-C-Bindungen war allerdings nur eine tabellarische Anordnung und die Angabe einiger typischer Darstellungsmethoden und Eigenschaften möglich. Das übrige Tatsachenmaterial über recht unterschiedliche homöopolare und salzartige Verbindungen ist in den chemischen Kapiteln mit der im *Gmelin* üblichen Sorgfalt und Ausführlichkeit abgehandelt. Vom Germaniumoxyd ist an dieser Stelle vielleicht erwähnenswert, daß frische Lösungen zunächst Kolloidcharakter haben und dann ganz andere physiologische Eigenschaften zeigen als die später entstehenden molekulardispersen Lösungen. (Die Überschrift auf Seite 493 muß allerdings „Germanium und Sauerstoff" heißen statt Wasserstoff!) – Mehr als sechzehn Seiten sind der analytischen Chemie des Germaniums gewidmet. Die Angaben über die verschiedenen Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung des Germaniums sind so ausführlich gehalten, daß man notfalls ohne Originalliteratur danach arbeiten kann. Dies erscheint wichtig, denn sicher wird gerade dieser *Gmelin*-Band eine Verbreitung finden, die weit über den Kreis der Bezieher des Gesamtwerkes hinausgeht, und nicht jeder Benutzer wird über gut zugängliche Chemie-Bibliotheken verfügen. Erstmalig in der Serie der *Gmelin*bände ist die Beifügung eines deutsch-englischen Inhaltsverzeichnisses. Sehr praktisch sind auch die in das Register eingearbeiteten Hinweise auf die entsprechenden Seitenzahlen des Hauptbandes, und schließlich wird über die elektrischen und lichtelektrischen Eigenschaften des Germaniums ein separates, ganz besonders ausführliches Inhaltsverzeichnis gebracht, das vielen Benutzern eine wertvolle Hilfe zum raschen Auffinden spezieller Einzelheiten auf diesem weitverzweigten Gebiet leisten wird. Insgesamt zeigt dieser *Gmelin*band also eine Reihe von Verbesserungen und Eigentümlichkeiten, die ihn zu einer Sonderleistung stempeln, zu der man die Herausgeber beglückwünschen möchte. *C. Mahr* (Marburg/Lahn)

Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung. Herausgegeben von *J. D. Ferry, C. G. Overberger, G. V. Schulz, A. J. Staverman* und *H. A. Stuart*-Mainz. Band 1, Heft 1. 158 Seiten mit 31 Abb. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1958, Springer-Verlag). Preis: kart. DM 29,80.

Über das Ziel dieser neuen Publikation werden von den Herausgebern folgende Angaben gemacht: „Sie enthält Fortschrittsberichte monographischen Charakters aus dem Gebiet der Physik und Chemie der Hochpolymeren mit ausführlichen Literaturzusammenstellungen. Sie sollen der Unterrichtung der auf diesen Gebieten Tätigen über solche Themen dienen, die in letzter Zeit besondere Aktualität gewonnen haben, bzw. die in neuerer Zeit eine lebhafte und nach literarischer Zusammenfassung verlangende Entwicklung erfahren haben".

Angesichts der raschen Entwicklung des Hochpolymergebietes wird das Erscheinen solcher zusammenfassender Darstellungen über spezielle Themen von der Fachwelt sicher begrüßt. Schon die Liste der Herausgeber läßt eine fachkundige Auswahl der Beiträge und der Autoren erwarten. Diese Annahme wird bei der Durchsicht des ersten Heftes voll bestätigt. Es enthält folgende Beiträge: „Specific Ion Binding by Polyelectrolytes" von *H. Morawetz* (mit den Abschnitten: Complex Ion Formation with Simple Ligands, Formation of Chelate Complexes, Ion Binding by Protein, Specific Ion Binding by Extended Chain Molecules, insgesamt 34 Seiten mit 197 Zitaten); „The Study of High Polymers by Nuclear Magnetic Resonance" von *W. P. Slichter* (Magnetic Properties of Nuclei, Experimental Methods, Early Studies on Polymers, Elastomers, Glassy Polymers, Crystalline Polymers,

Thermal Activation of Molecular Motion, 40 Seiten, 95 Zitate); „Fluorine-Containing Polymers. I. Fluorinated Vinyl Polymers with Functional Groups, Condensation Polymers, and Styrene Polymers" von *W. Postelnek, L. E. Coleman* und *A. M. Lovelace* (Vinylpolymers with Functional Groups, Condensation Polymers, Homopolymers and Copolymers of Styrene, Miscellaneous Polymers, 39 Seiten, 113 Zitate); „The Dynamic Mechanical Properties of High Polymers at Low Temperatures" von *A. E. Woodward* und *J. A. Sauer* (Mechanical Behavior of Simple Viscoelastic Substanzes, Amorphous Polymers, Partially Crystalline Polymers, 45 Seiten, 73 Zitate). Jeder Beitrag gibt unter Berücksichtigung der neuesten Literatur (auch mehrere 1958 erschienene Arbeiten werden angeführt) einen sehr guten Überblick über das behandelte Gebiet. An Hand der zahlreichen Literaturhinweise ist ein tieferes Eindringen leicht möglich. Wichtige und besonders charakteristische Ergebnisse sind in Form von Abbildungen und Tabellen übersichtlich zusammengefaßt.

Neben der hohen Qualität des Inhaltes des Heftes ist auch die Güte seiner äußeren Form lobend hervorzuheben. Das neue Werk sollte an jeder Arbeitsstelle, die sich wissenschaftlich oder industriell mit Hochpolymeren befaßt, greifbar sein. *O. Fuchs* (Hofheim/Taunus)

Papierchromatographie. Von *F. Cramer*-Heidelberg. 4. Auflage. 215 Seiten mit 91 Abb. und 8 Farbtafeln (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 21,—.

Dieses seit Jahren bewährte Buch, das heute mit gutem Recht als Standardwerk auf seinem Gebiet angesehen werden darf, liegt nun in der vierten, stark erweiterten Auflage vor. Sein Umfang hat sich gegenüber der vorangegangenen Auflage beinahe verdoppelt. Auch bei dieser Neuauflage hat sich der Verfasser das Ziel gesetzt – wie er selbst in dem Vorwort betont –, den Charakter des Buches als „praktische Anweisung für den Laboratoriumsbetrieb" nicht zu ändern, obwohl sich der Umfang erheblich vergrößert hat. Wir können ihm bestätigen, daß dies voll und ganz gelungen ist.

Diesem Vorhaben entsprach es, daß die theoretischen Grundlagen der Papierchromatographie auf nur sieben Seiten knapp – aber klar und das Wesentliche herausholend – abgehandelt wurden. Die Arbeitsmethoden hingegen werden auf 30 Seiten sehr ausführlich besprochen. Auch der Anfänger auf diesem Gebiet wird sich damit gut unterrichten können und ohne weitere literarische Hilfe zu erfolgreichen Papierchromatogrammen kommen. Er erhält nämlich auch Auskunft über Details wie: das Papier und seine Behandlung, Darstellung der Lösungsmittel, Konzentration der zu chromatographierenden Lösungen, Menge der zu chromatographierenden Lösungen und ausführliche Beschreibungen der benötigten apparativen Hilfsmittel. Dabei fiel dem Referenten angenehm auf, daß auch darauf hingewiesen wird, daß man zu einwandfreien Ergebnissen in der Papierchromatographie mit einfachen und spärlichen Mitteln kommen kann. – Neben den am längsten bekannten Methoden der ein- und zweidimensionalen Papierchromatogramme, der aufsteigenden und absteigenden Chromatographie werden auch die Rundfilterchromatographie und einige „Ultramikromethoden" beschrieben. Weitere Abschnitte behandeln die quantitative Auswertung, die Papierchromatographie mit radioaktiven Isotopen und die präparative Papierchromatographie. Ein Kapitel über Niederspannungs- und Hochspannungselektrophorese rundet das Bild über die heutigen gebräuchlichen „papier-analytischen" Methoden ab. – Im speziellen Teil wird das Analytisch-technische einzelner Stoffklassen abgehandelt. Es kommen zur Beschreibung: Aminosäuren, Peptide und Proteine; Zucker, Zuckeralkohole, organische Phosphorsäureverbindungen und Nucleotide; Phenole, organische Säuren und organische Basen; Alkaloide, Steroide und Vitamine; Antibiotica, Farbstoffe und die Auftrennung von Stereoisomeren. Ein kurzer Abriß über die Trennung von anorganischen Verbindungen beschließt den speziellen Teil.

W. Stamm (Basel)

Thermochemische Untersuchungen über die Dehydration des Montmorillonits. Von *H. E. Schwiete, G. Ziegler* und *Ch. Kliesch*-Aachen (Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 545) 48 Seiten mit 16 Abb. und 4 Tab. (Köln und Opladen 1958, Westdeutscher Verlag). Preis: kart. DM 15,40.

Zwei verschiedene Montmorillonite, der eine mit in der Natur adsorbierten Ca-Ionen, der andere mit Na-Ionen, wurden thermochemisch untersucht. Mit einer von den Autoren (T.H., Aachen) entwickelten Methode der dynamischen Differenzkalorimetrie wurden die Reaktionswärmen bei den höheren Temperaturen gemessen. Für die Hauptdissoziation zwischen 570° und 710°C des Na-Montmorillonits ergibt sich eine Reaktionswärme von 71,2 cal/g, während diejenige des Ca-Montmorillonits (zwischen 587° znd 765°C) nur 36,8 cal/g ist. Dieser starke Unterschied im thermischen Verhalten der mit verschiedenartigen Kationen belegten Montmorillonite kann noch nicht erklärt werden. Für die zweite endotherme Reaktion um etwa 880°C wurden Beträge gefunden, welche $> 10{,}9$ bzw. $> 7{,}2$ cal/g für Na- bzw. Ca-Montmorillonit sind; hierbei wird – entgegen bisherigen Annahmen – kein Wasser abgespalten. Die exothermen Reaktionen um 900°C ergaben — 14,4 bzw. — 11,0 cal/g für Na- bzw. Ca-Montmorillonit.

Die Entwässerungen bei niedrigen Temperaturen (bis ca. 200°C) geben keinen energetischen Hinweis auf die Unterscheidbarkeit der mit verschiedenen Ionen belegten Montmorillonite, aber die Kinetik der Entwässerung ist unterschiedlich.

Auf das Problem des Konstitutionswassers und damit auf das Problem der Kristallstruktur des Montmorillonits, worüber bekanntlich verschiedene Meinungen geäußert sind, wird von den Autoren hingewiesen, aber auch die vorstehenden Untersuchungen konnten in dieser Hinsicht noch keinen Beitrag zur Klärung bringen.

Der Preis von DM 15,40 für die anregende Arbeit (46 Schreibmaschinenseiten) scheint dem Referenten recht hoch zu sein.

H. Winkler (Marburg/Lahn)

XVI. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie. Paris 18.–24. VII. 1957. 355 Seiten mit 179 Abb. und 43 Tab. (Basel und Stuttgart 1957, Birkhäuser Verlag). Preis: geb. sfr. 36,—.

In der bekannt schönen Aufmachung des Birkhäuser Verlages liegt jetzt der Kongreßbericht über die Hauptvorträge der Tagung für Reine und Angewandte Chemie vom Juli 1957 in Paris vor. Der Bericht enthält neben dem Hauptvortrag von *C. Hinshelwood* über chemische Kinetik und dem Eröffnungsvortrag von *G. Natta* über stereo-

chemisch gelenkte Katalyse der Polymerisation (beide Vorträge in französischer Sprache) die Übersichtsvorträge der 3 Teilgebietsgruppen Physikalische, Anorganische und Organische Chemie. Im einzelnen finden sich hierbei die Vorträge von *G. T. Seaborg*, Aktinidengruppe (engl.), *R. G. W. Norrish*, Studium der Verbrennung durch kinetische Spektroskopie (engl.), *R. M. Barrer*, Eigenschaften von Wasser in Kristallen (engl.), *S. R. de Groot*, Thermodynamische Theorie der Diffusion (franz.), *C. Ouellet*, Massenspektroskopische Untersuchung schneller Reaktionen (engl.), in der 2. Gruppe von *H. Haraldsen*, Die Chalkonide der Übergangselemente (deutsch), *E. Wiberg*, Borchemie (deutsch), *A. G. Maddock*, Protactinium und Nachbarelemente (engl.), *L. Brewer*, Hochtemperaturchemie (engl.), *H. Nowotny* u. *A. Wittmann*, Germaniummineralien (franz.), in der 3. Gruppe von *V. Prelog*, Transanulare Reaktionen (deutsch), *P. D. Bartlett*, Zündung organischer Kettenreaktionen (engl.), *G. Wittig*, Komplexbildung und Reaktivität in der metallorganischen Chemie (deutsch), *T. Nozoe*, Tropolonchemie (engl.), *L. Marion*, Delphiniumalkaloide (franz.), *A. Terenin*, Photoreaktionen organischer Farbmoleküle (franz.).

Fast alle Referate enthalten ein kurzes Literaturverzeichnis.

Die Namen der hervorragenden Wissenschaftler und die fast durchweg hochaktuellen Themen der Vorträge vermögen auch denen, die nicht am Kongreß teilgenommen haben, einen ausgezeichneten Überblick über den Stand der Forschung in wichtigsten Teilgebieten zu vermitteln. Das Buch sollte in keiner Chemischen Bibliothek fehlen. wird aber auch jedem allgemein interessierten Chemiker eine Fülle von Anregungen geben können.

K. Dimroth (Marburg/Lahn)

A Guide to the Literature of Chemistry (Ein Führer durch die chemische Literatur). Von *E. J. Crane, A. M. Patterson*-Ohio und *E. B. Marr*-New York. XIV, 397 Seiten (New York 1957, John Wiley & Sons Inc.). Preis: geb. $ 9,50.

Nach dreißig Jahren erlebte dieses Werk seine längst fällige Neuauflage. *E. J. Crane*, der sich nahezu ein Halbjahrhundert lang der Gestaltung der „Chemical Abstracts" widmete und nunmehr wegen Erreichen der Altersgrenze nicht mehr lange die Herausgabe dieses bedeutendsten englischsprachigen Referateorgans leiten kann, ist wohl wie kein Zweiter prädestiniert, dem Chemiker den Weg zu den sich in der Literatur weit verstreut findenden Quellen seines Fachwissens zu weisen. Doch wurde von ihm die Neuauflage nur noch redigiert, während der Inhalt auf die von *Eleonor B. Marr* erstellten reichhaltigen Karteien zurückgeht.

Als Nachschlagewerk und Lehrbuch zugleich bietet sich hier dem in Industrie und Forschung tätigen Chemiker eine umfassende Übersicht über alle wesentlichen Publikationsmittel jedes chemischen Spezialgebietes an, die von den Standardwerken über Periodika und Patente bis zur sogenannten „underground literature", wie z. B. „Government Reports", Firmenprospekte, Dissertationen usw. reicht. Die Beschreibung der Möglichkeiten zur Erschließung dieser Quellen, sowie ihrer Struktur und Bedeutung wird in der Regel durch reichhaltige Verzeichnisse der zugehörigen wesentlichen Publikationsmittel ergänzt, die wenig Fragen offenlassen.

Man kann beispielsweise aus den Angaben entnehmen, daß die „Kolloid-Zeitschrift" offensichtlich neben den ausgesprochenen Referateorganen die einzige Quelle für Referate auf dem Sektor der reinen und angewandten Kolloidchemie bildet, ferner wird der Verlag Dr. Dietrich Steinkopff unter den zehn bedeutendsten deutschen Verlagen mit Schwerpunkt Chemie aufgeführt. Bedauerlich ist allerdings, daß in manchen Fällen, nämlich dann, wenn es sich um Hilfswissenschaften (wie z. B. Dokumentation) oder um Organisationen (wissenschaftliche Vereinigungen, Bibliotheken usw.) handelt, deutschsprachige Quellen kaum Berücksichtigung finden. Besonders hinzuweisen ist auf Kapitel 10, das eine wirklich brauchbare Anweisung für die Durchführung von Literaturrecherchen gibt.

Dieses Werk bildet den Schlüssel zu den wichtigsten Räumen im Wolkenkratzer „Chemische Literatur", jedoch läßt es seine Umfangsbeschränkung trotzdem nicht als Passe-partout wirken.

K. C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Experimental Physical Chemistry (Experimentelle physikalische Chemie). Von *F. Daniels, J. H. Mathews, J. W. Williams, P. Bender, R. A. Alberty*. 5. Auflage. 482 Seiten, 134 Abbildungen und Tabellen. (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1956). Preis: $ 6.50.

Das Buch von *Daniels* und Mitarbeiter stellt die 5. Auflage eines innerhalb von 25 Jahren bewährten Leitfadens zur Durchführung physikalisch-chemischer Experimente dar. Es entspricht also den bekannten deutschen Büchern von *Eucken-Suhrmann*, von *Thiel* und anderen. Doch bestehen einige grundlegende Unterschiede.

In einem 1. Teil werden aus den verschiedensten Gebieten Meßverfahren beschrieben, darunter Experimente aus dem Gebiet der Kolloidik, vor allem aber auch solche, die in bezug auf Apparatur einen erheblichen Aufwand erfordern (Dipolmomentbestimmung, Isotopenmessungen). Damit wird dem Studenten gezeigt, daß neben den einfachen klassischen Methoden bei der heutigen Entwicklung ohne Anwendung komplizierterer Geräte nicht auszukommen ist, daß man sich die Bedienung solcher Geräte neben der Grundexperimentiertechnik aneignen muß.

Im 2. Teil sind weitere zusätzliche Betrachtungen für fortgeschrittenes Arbeiten enthalten. Die Fehlerrechnung wird eingehend dargelegt, die zweckmäßige Auswertung der Experimente besprochen, spezielle größere Geräte behandelt, Beschreibungen von Konstruktionsgliedern, deren Kenntnis für den Zusammenbau und die Lösung größerer Aufgaben wertvoll ist, gegeben. Aber auch Präparationstechnik für das zu untersuchende Material, Reinigungsverfahren sind eingeschlossen. Ein Anhang umfaßt noch eine Zusammenstellung von Eigenschaftsdaten, einige Reduktionsformeln und eine Logarithmentabelle sowie die wichtigsten Anweisungen zum Glasblasen und zur Vakuumtechnik.

Jeder Versuch ist unterteilt in Aufgabe, Theorie, Apparatur, Versuchsausführung und Auswertung.

Das wesentlichste an dieser Darstellung scheint mit zu sein, daß hier nicht nur die Einführung in die Grundlagen des Experimentierens mit möglichst einfachen Gerät erfolgt, sondern daß der Anfänger zugleich schon an moderne Meßverfahren und an mit einem größeren apparativen Aufwand verbundene Experimente herangebracht wird. Zwar exi-

stieren für alle Spezialgebiete heute die notwendigen Anleitungen als Spezialliteratur. Doch scheint es mir wesentlich, schon dem jungen Menschen in einer *kurzen Übersicht* und mit *einigen Beispielen* einen Einblick zu verschaffen, der ihn frühzeitig auf die heute so vielseitig entwickelte moderne Experimentiertechnik und ihre Möglichkeiten hinweist. Er lernt so *vor seiner Spezialisierung* auch die Methoden kennen, mit denen man in anderen Zweigen Ergebnisse über das gewöhnliche Maß hinaus erreichen kann, er lernt die Grenzen abschätzen, die unsere heutige Technik uns setzt. Wie häufig kommt es vor, daß man bei Lösung einer Aufgabe im fortgeschrittenen Arbeitsstadium zusätzliche Messungen braucht und für diese erst dann sich mühsam den Überblick über die Möglichkeiten zu schaffen gezwungen ist.

Ich darf bemerken, daß inzwischen auch in unseren Praktikas selbst immer stärker die Tendenz vorhanden ist, schon den jungen Studenten neben einfachen Geräten hochwertigere zur Kenntnis zu bringen. Dieser Tendenz aber sollten die zugehörigen Einführungsbücher ebenfalls Rechnung tragen. *F. H. Müller* (Marburg/L.)

Laboratory Manual of Physical Chemistry (Lehrbuch für physikalische Chemie). Von *G. J. Janz, A. W. Davidson, H. S. van Klooster, W. H. Bauer.* 4. Auflage. 260 Seiten, 54 Abbildungen, 23 Tabellen. (John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall, London 1956). Ohne Preisangabe.

Das hier vorliegende Buch stellt etwas ganz anderes als das vorangehend besprochene von *Daniels* und Mitarbeitern dar. Es handelt sich um eine Sammlung von gedruckten Versuchsanweisungen in Gestalt eines Ringbuches. Damit liefert es automatisch dem Praktikanten zur späteren Repetition diejenigen Unterlagen, die er sich sonst aus den im Labor meist ausliegenden Vorschriften exzerpieren müßte. Freie Seiten und Kurvenblätter für Eintragung der ermittelten Werte, von Berechnung und Auswertung sind beigeheftet. Ein Anhang enthält in Tabellen die notwendigen Konstanten, so daß sich der Gebrauch von zusätzlichen Tabellenwerken erübrigt. So enthält nach Absolvierung des Praktikums das Ringbuch alles, was erarbeitet wurde. Ein Teil der insgesamt 51 behandelten Versuche betrifft Probleme der Kolloid-Wissenschaft.

Es ist erstaunlich und zugleich erfreulich, daß in den USA sich offensichtlich ein derartiger Druck trägt. Die Praktikumsassistenten, heute an Zahl viel zu wenige, werden damit in ihrer Arbeit wesentlich entlastet, ebenso wie bei dem Aufbau eines Praktikums. Als Nachteil kann man den Wegfall der insbesondere bei uns in Deutschland üblichen individuellen Note, die die Praktika der einzelnen Institute auszeichnet, ansehen. Man wäre mehr oder weniger auf bestimmte Geräte festgelegt. Doch für die Anfängerexperimente ist das weniger kritisch. Und schließlich könnte mit einer Auswahl aus den 51 Versuchen, ergänzt in Variation durch einige am Schluß des Praktikums zu absolvierende Aufgaben mit komplizierteren aber nicht länger als 3 Stunden abzuwickelnden Gang der individuelle Charakter doch gewahrt bleiben und zugleich die Ausbildung auf das nächst höhere Niveau im Sinne von *Daniels* geführt werden. Es wäre m. E. durchaus zu überlegen, inwieweit sich auch an deutschen Hochschulen ein solches Verfahren einführen ließe.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Physical Methods in Chemical Analysis. Vol. III. Herausgegeben von *Walter G. Berl* unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter. XII, 652 Seiten mit 49 Abbildungen und XII Tabellen (New York 1956, Academic Press Inc. Publ.). Preis: geb. $ 15.00.

Von der ausgezeichneten Buchreihe „Physical Methods in Chemical Analysis" liegt nunmehr der 3. Band vor. Er beschäftigt sich mit der Gaschromatographie und der Elektrochromatographie, der Hochfrequenztitration, der Feldemissions-Mikroskopie, der Flammenphotometrie, der Mikrowellenspektroskopie, der Anwendung der magnetischen Kernresonanz in der Analytik, der Neutronenspektroskopie, der Röntgen-Fluoreszenzspektrometrie, der analytischen Destillation sowie der Anwendung elektroanalytischer Methoden und der Spurenanalyse und behandelt Fragen der Probenentnahme.

Wie bereits seine Vorgänger, legt auch der vorliegende Band ein beredtes Zeugnis von der außerordentlichen Entwicklung neuer physikalisch-analytischer Methoden und deren Anwendbarkeit ab; und man könnte bei Durchsicht des Buches der Meinung werden, daß die physikalischen Verfahren trotz ihres zumeist nicht unerheblichen und auch kostspieligen apparativen Aufwandes die klassischen Methoden der analytischen Chemie nach und nach verdrängen werden, weil sie häufig bequemer auszuführen sind und nicht selten schneller zum Ziele führen. Es ist hier nicht der Ort, diese Dinge zu kommentieren, doch muß darauf hingewiesen werden, daß die Anwendung physikalischer Methoden in der analytischen Chemie aber nur von demjenigen richtig gehandhabt werden kann, der auch in den klassischen Verfahren, die unmittelbar an das Stoffliche heranführen, sicher ist. Nur dann, so möchte man sagen, kann man sich des häufig unverkennbaren Vorteils physikalischer Methoden in der Analytik inne werden und übersehen, daß ihre Ergebnisse nicht selten mehr auszusagen haben als die der klassischen, aus der Experimentalchemie entwickelten. Wer die Dinge so sieht, wird aus der Lektüre dieses Buches unbedingten Nutzen ziehen und auch mancherlei Anregungen zur Lösung chemischer Probleme empfangen. Da bei klarer Aufteilung des Stoffes sowohl die theoretischen Grundlagen sowie die experimentelle und apparative Seite der verschiedenen Verfahren als auch ihre Anwendung an Beispielen erörtert werden, möchte man auch diesen Band wärmstens empfehlen. Die Ausstattung des Buches ist wiederum vorzüglich. *W. Scheele* (Hannover)

An Introduction to Fluid Mechanics and Heat Transfer (Einführung in die Strömungsmechanik und den Wärmetransport). Von *J. M. Kay*-Cambridge. XVI, 309 Seiten mit 125 Abb. (London 1957, Cambridge University Press). Preis: geb. 37s. 6d.

Das Buch ist aus Vorlesungen im Chemie-Ingenieur Department in Cambridge hervorgegangen. Auf deutsche Verhältnisse übertragen, sollte das Buch also u. a. geeignet sein als Einführung in die Strömungs- und Wärmeübergangslehre für Technologen und Physikochemiker, während dem eigentlichen Verfahrensingenieur andere Darstellungen zur Verfügung stehen. Von diesem Standpunkt aus gesehen fällt die Weite des behandelten Gebietes auf: nach einem einleitendem Kapitel u. a. 2. Flüssigkeitsströmung, 3. Energie- und Impulsgleichungen, 4. Anwendungen Kontinuitäts-Energie- und Impulsgleichungen, 5. Dimensionsanalyse auf Flüssigkeitsmechanik angewandt, 6. Strömung

in Rohren und Kanälen, 7. Pumpen und Kompressoren, 8. Wärmeleitung und Wärmeübergang, 9. Wärmeaustauscher, 10. Dimensionsanalyse, angewandt auf Wärmeübergang, 11. Bewegungsgleichungen für viskose Flüssigkeit, 13. Grenzschichten, 14. Turbulente Strömung, 15. Diffusion und Massenübergang, 16. Energiegleichung und Wärmeübergang, 17. Erzwungene Konvektion, 21. Strömung durch „packed beds" und fluidisierte Festkörper. („Wirbelschichten") usw.

Die Darstellung ist leicht zugänglich und dem Anwendungszweck angepaßt, ein Teil der Beispiele ist den Examensaufgaben des Cambridger Chemical Engineering Tripos entnommen.

Dem Chemiker und Kolloidchemiker, der mit Strömungs- und Wärmeübergangsproblemen zu tun hat, kann das vorliegende Buch empfohlen werden. *W. Jost* (Göttingen)

Les principes de l'électrophorèse (Grundlagen der Elektrophorese).Von *R. Audubert* und *S. de Mende*-Paris. 201 Seiten mit 102 Abbildungen (Paris 1957, Presses Universitaires de France). Preis: kart. ffr. 1.500.—.

Diese flüssig geschriebene Monographie bringt eine die Literatur bis 1956 berücksichtigende in jeder Hinsicht lesenswerte Darstellung der Elektrophorese und deren moderne Anwendung. Da außer der deutschen und amerikanischen Literatur erfreulicherweise auch sonstige Literatur berücksichtigt ist, durch zahlreiche Figuren und Tabellen der Text erläutert wird, kann diese kleine Monographie nur gut empfohlen werden.

J. Reitstötter (München)

Die Bluteiweißkörper des Menschen. Von *F. Wuhrmann*-Winterthur und *Ch. Wunderly*-Zürich. 3. Auflage. 499 Seiten mit 179 z. T. farbigen Abbildungen (Basel 1957, Benno Schwabe & Co.). Preis: geb. sfr. 52.—.

Die dritte, völlig umgearbeitete, Auflage des bestens bekannten *Wuhrmann-Wunderly* ist erschienen und stellt eine großartige Leistung dar. Auch die neuesten Fragen der Papier- und der Immun-Elektrophorese sind ausführlich und anschaulich behandelt: die Chemie der Plasmaproteine, einschließlich des C-reaktiven Proteins, des Properdin-Systems und der atypischen Eiweißkörper bis zum Bence-Jones-Uroprotein; die Eiweiß-Reaktionen qualitativer und quantitativer Art und vor allem die verschiedenen Untersuchungsmethoden, auch mittels der Ultrazentrifuge. Die klinisch-chemischen Methoden und die klinisch wichtigen Reaktions-Konstellationen kann man in allen Einzelheiten in diesem Buche nachlesen; sie werden auch nach ihrer Leistungsbreite bei den verschiedenen Erkrankungen kritisch abgehandelt. Die Klinik der Dysproteinämien und Paraproteinämien erfährt eine moderne Darstellung. Gesichertes und vermutetes Wissen in der Entstehung und Bildung der Bluteiweißkörper wird in einem letzten Kapitel geschieden. Wohltuend berührt an dem Buch die ständige Beziehung zur Klinik, so daß eine fruchtbare Nutzanwendung von Laboratoriumsergebnissen ermöglicht wird.

Keine Krankenhaus-Bibliothek, kein Klinikarzt wird an diesem Buche vorübergehen können, das ein Standardwerk darstellt, zu dem man Autoren und Verleger nur bestens beglückwünschen kann. *H. E. Bock* (Marburg/Lahn)

Synthetic Polypeptides. Preparation, Structure and Properties (Synthetische Polypeptide, Darstellung, Struktur und Eigenschaften). Von *C. H. Bamford, A. Elliott* u. *W. E. Hanby*. XIII, 445 Seiten mit 106 Abbildungen und 53 (New York 1956, Academic Press In. Publ.). Preis: geb. $ 10.00.

Eines der schwierigsten Probleme der synthetischen Chemie ist wohl die Herstellung von Peptiden höheren Molekulargewichtes aus verschiedenen Aminosäuren. Sollte in Zukunft einmal eine Methode gefunden werden, so würden diese Substanzen als Bestandteile der natürlichen Proteine die interessantesten Studienobjekte der Proteinforschung werden. Leider ist das noch nicht der Fall. Hingegen ist die Synthese von hochmolekularen Peptiden durch Polymerisation eines monomeren Aminosäurederivates gelungen, ebenso lassen sich Copolymerisate aus verschiedenen Aminosäuren herstellen. Derartige Vor-Vorläufer der Proteine verdienen trotz ihres im Verhältnis zu diesen primitiven Aufbaus das größte Interesse, da sie eine Reihe von Eigenschaften besitzen, die ihre Verwandtschaft mit ihrem Vorbild beweisen.

Es ist nun sehr begrüßenswert, wenn die in den letzten Jahren sprunghaft ansteigende Zahl von Arbeiten über die synthetischen Polypeptide in einer Monographie zusammengefaßt werden. In der vorliegenden werden zunächst ausgiebig die Methoden der Synthese der Substanzen dargestellt. wobei der Leser nicht nur einen Überblick gewinnt, sondern auch direkte Arbeitsvorschriften und eine Beurteilung der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Methoden findet. Der Mechanismus der Polymerisation von N-Carboxy-α-Aminosäureanhydriden wird in Bezug auf Reaktionsmechanismen und kinetische Einzelheiten ausführlich besprochen. Den Hauptteil des Buches nehmen die Erörterungen der physikalischen, besonders der Struktureigenschaften der Polypeptide ein. Die Konfiguration der Ketten, wie sie aus Infrarot-Spektren insbesondere auch des Infrarot-Dichroismus gewonnen worden sind, wird sehr eingehend dargestellt. Das gleiche gilt für die Ergebnisse der Untersuchungen mit Röntgenstrahlen im allgemeinen und an einzelnen besonders gut untersuchten Systemen. Dann folgt ein Kapitel über Molekulargewichte, Umwandlungen, konfigurative Einflüsse, optisches Drehvermögen, Verhalten in Grenzflächenfilmen u. a. m. Schließlich wird noch das biologische Verhalten und die Parallelen, die sich zu natürlichen Faserproteinen ergeben, ausführlich besprochen.

Wenn auch, wie es im Buch klar zum Ausdruck kommt, der Schwerpunkt der Erforschung synthetischer Polypeptide auf der Bestimmung der Konfiguration und Struktur liegt, so ist es doch erstaunlich, in welch relativ kurzer Zeit ein Bild entstehen konnte, das uns auch andere Einzelheiten vermittelt. Den Verfassern ist zu danken, uns das Bild so klar wie möglich entwickelt zu haben.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Thermodynamics (Thermodynamik) 3. Ed. Von *E. A. Guggenheim*. XXIII, 476 Seiten mit 40 Abbildungen und 22 Tabellen (Amsterdam 1957, North-Holland Publishing Company). Preis: geb. 34,50 hfl.

Das von den ersten Auflagen her bekannte Buch, das die Thermodynamik in einer bisher wohl unerreichten Klarheit, Präzision und Geschlossenheit darzustellen vermochte, macht in seiner neuen Auflage durch einige Kürzungen und Neubearbeitun-

gen einen noch strafferen und durchsichtigeren Eindruck.

Das Kapitel Thermodynamik der Mischungen ist nicht mehr in zwei- und mehrkomponentige Mischungen aufgeteilt, sondern behandelt die Mischungen allgemein als Funktion des Molenbruchs. Dadurch hat es ungemein an Übersichtlichkeit gewonnen, ohne daß dabei an das Begriffsvermögen des Lesers nicht zumutbare Anforderungen gestellt werden, da das meiste auf die einfachen Sonderfälle der binären Mischungen zurückgeführt wird. Die eigentlichen „verdünnten Lösungen" werden in einem besonderen Kapitel zusammengefaßt, wobei hier als Konzentrationsmaß die Molarität benutzt wird.

Weitere Neuerungen und Änderungen: Einführung der Definition der „simplen" Lösungen, statt der regulären Lösung, Ableitung der differentiellen Adsorptionswärme, vor allem 10 Seiten über die *Onsager*-Beziehungen bei isothermen irreversiblen Prozessen, angewandt auf elektrokinetische Erscheinungen und elektrische Überführungserscheinungen.

Es scheint im Wesen jedes Lehrgebäudes der Thermodynamik zu liegen, daß es weitgehend die Wesenszüge des Architekten trägt. Obwohl andere Konstruktionen möglich sind, werden die meisten übereinstimmen, daß es wohl kaum eine praktischere, verständlichere und allgemein verwertbare Thermodynamik gibt als die, welche uns der Verfasser in seinem Buch in abermals gereinigter Form bietet. Da zudem die Ausstattung und Druck hervorragend sind, bleibt nur der Wunsch nach Erweiterung des bisherigen Erfolges als ein internationales Standardwerk.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

High Polymers, Vol. XI: Polyethylene (Hochpolymere, Bd. 11: Polyäthylen). Von *R. A. V. Raff* und *J. B. Allison*. XI u. 551 Seiten, 228 Abbildungen, 122 Tabellen, (Verlag Interscience Publishers, Inc. New York, 1956). Preis: geb. $ 16.—.

Polyäthylen stellt unter den heute bekannten Kunststoffen hinsichtlich der technischen Anwendung ein besonders wichtiges Produkt dar. Die verschiedenen Polyäthylenarten und die Möglichkeit, durch Bestrahlung die Wärmefestigkeit über die Siedetemperatur des Wassers zu erhöhen, haben seine Anwendung weiter verstärkt. Aber auch vom wissenschaftlichen Standpunkt aus ist Polyäthylen von hohem Interesse. Sein Kristallinitätsgrad variiert stark mit der Vorbehandlung, die physikalischen Eigenschaften, abhängig von der Textur, lassen vieles besonders deutlich in Erscheinung treten, was auch sonst bei Hochpolymeren auftritt und vielleicht weniger gut analysierbar ist. Außerdem aber wurde gerade am Polyäthylen durch die Arbeiten *Zieglers* der Ausgangspunkt für die Herstellung isotaktischer Polymerer nach *Natta* gewonnen. Eine Zusammentragung aller bisherigen Kenntnisse muß allein aus diesen Gründen von wesentlicher Bedeutung sein. Deshalb ist im Rahmen der Reihe Hochpolymere der hiermit vorliegende XI. Band von besonderem Wert.

Nach einleitenden historischen Betrachtungen wird die Erzeugung des Monomeren, die Polymerisation, Modifikation durch Copolymerisation, die Chlorierung, Bestrahlung, Weichmachung und Kombination mit anderen Hochpolymeren behandelt. Es folgen Kapitel über Molekularstruktur und Kristallinität, Sphärolithbildung, Spiralstruktur, Kaltverstreckung, Molekulargewicht und Verzweigung. Betrachtungen und Zusammenstellung der untersuchten Eigenschaftswerte, ein Abriß der Prüfmethoden, die Behandlung der Verarbeitungsmöglichkeiten, die technische Anwendung einschließlich einiger wirtschaftlicher Daten. Ein umfangreiches Literaturverzeichnis mit mehr als 1100 Zitaten bildet den Abschluß.

Die Serie der Hochpolymeren wird durch diesen Band um eine wertvolle und aktuelle Darstellung bereichert, wofür den Verfassern Dank und Anerkennung gebührt. Der Verlag sorgte für vorzügliche Ausstattung. *F. H. Müller* (Marburg/L.)

Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion. Band 11, Folge 2, Hochfrequenzspektroskopie. 134 Seiten mit 41 Abbildungen. (Leipzig 1958, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.). Preis: Kart. DM 18,—.

Die Sammlung enthält zunächst zwei zusammenfassende Berichte: 1. „Orientierte Kerne" von *Chuzischwili* (1954), worin die Methoden zur Erzeugung orientierter Atomkerne und die an ihnen bisher durchgeführten und vorgeschlagenen Experimente (radioaktive Eigenstrahlung, *Overhauser*-Effekt, Kernreaktionen) besprochen sind. 2. „Die dynamische Methode zur Untersuchung des Kernmagnetismus" von *Pomeranzew* (1955) bringt Theorien, Meßmethoden, die wichtigsten bisherigen experimentellen Ergebnisse und Anwendungen der magnetischen Kernresonanz.

An den zweiten Bericht schließen sich drei Originalarbeiten desselben Autors und seiner Mitarbeiter an: Die eine betrifft die Verwendung eines elektrodynamischen Wattmeters zur Beobachtung der Kernresonanzen, die zweite behandelt theoretisch und experimentell die Benutzung frei schwingender Systeme, d. h. die Einführung der Probe in die Schwingspule des Generators (beide 1955). In der dritten (1956) ist die erhaltene Kurvenform des magnetischen Kernresonanzsignals mit der Theorie verglichen. Eine weitere Originalarbeit aus diesem Gebiet von *Kosyrew* und *Riwkind* (1954) untersucht die „Protonenresonanz in Lösungen von paramagnetischen Salzen" mit dem speziellen Ziel, die Spin-Gitter-Relaxationszeit zu messen und die theoretischen Ansätze über den Einfluß der paramagnetischen Ionen darauf zu prüfen.

Die beiden letzten Arbeiten von *Altschuler* (1955) beschäftigen sich mit der Theorie der Ultraschallresonanzabsorption in paramagnetischen Stoffen. Dabei ist einmal die Spin-Gitter-Wechselwirkung über den Einfluß der Gitterschwingungen auf das elektrische Kristallfeld angesetzt, während in der zweiten Arbeit magnetische und Austauschwechselwirkungen dafür betrachtet werden.

Das Bändchen verschafft eine klare und übersichtliche Einführung in das magnetische Relaxations- und Resonanzverhalten der Materie, so daß sein Studium jedem für dieses Gebiet Interessierten empfohlen sei, sowohl als in sich nahezu abgeschlossene Darstellung als auch besonders zur Anregung bei umfangreicheren Literaturstudien.

G. Klages (Mainz)

Tables of Lightscattering Functions for Spherical Particles (Tabellen von Lichtstreuungsfunktionen für kugelförmige Partikel). Von *W. J. Pangonis*, *W. Heller* u. *A. Jacobson*. 116 Seiten (Detroit 1957, Wayne State University Press). Preis: geb. $ 5.50.

Die in der Lichtstreuungstheorie von *Mie* auftretenden Funktionen lassen sich nur schwer

numerisch berechnen; es ist daher begrüßenswert, wenn für die Auswertung von Lichtstreuungsmessungen besonders an Partikeln, die größer als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sind, Tabellen mit Hilfe der modernen elektronischen Rechenanlagen aufgestellt werden. Im Jahre 1951 ist zwar ein umfangreiches Tabellenwerk der gleichen Funktionen von *Gumprecht* und *Sliepcevich* (Engineering Research Institute, University of Michigan, 1951) erschienen,, welches aber Werte für relativ große Partikel (mit mehrfachen Durchmessern als die Lichtwellenlänge n) und für Berechnungsquotienten m (= Verhältnis des Brechungsindex der streuenden Partikel zum Brechungsindex des Dispersionsmediums) von 1,20 und 1,33 bis 1,60 enthält. Das vorliegende Buch enthält Tabellen für Werte von m = 1,05 bis 1,30 und für Partikeldurchmesser im Bereich von 0,2 n/π bis zu 15 n/π. Während das erstgenannte Buch mehr für die Auswertung von Messungen an Aerosolen gedacht war, lassen sich mit dem vorliegenden Tabellenwerk auch Lichtstreuungsmessungen an kolloiden Systemen mit flüssigen Dispersionsmitteln auswerten. Das Buch ist für alle, die auf diesem Gebiete arbeiten, ein sehr wertvolles Hilfsmittel.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse. Von *K. Sagel*-Frankfurt a. M. (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band 8) VIII, 204 Seiten (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1958, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 28,—.

Das vorliegende Tabellenwerk bringt in übersichtlicher Form die für den Praktiker der Röntgenstrukturanalyse wichtigen Formeln und Tabellen, so daß man der Mühe enthoben ist, viele zeitraubende Rechnungen selbst durchzuführen bzw. sich aus der Literatur die entsprechenden Tabellen zusammenzusuchen.

Das Buch bringt in vier Kapiteln: Indizierung der Kristallinterferenzen, Bestimmung der Linienintensitäten, Analyse des diffusen Untergrundes und im vierten Kapitel physikalische und mathematische Tabellen.

Neben den üblichen Aufnahmeverfahren werden auch Pulveraufnahmen mit der *Guinier*-Kamera berücksichtigt und die erforderlichen Faktoren tabelliert. Formeln und Tabellen jedes Kapitels sind mit kurzen einführenden Erläuterungen und Literaturhinweisen versehen. Es wäre wünschenswert, den einführenden Text etwas ausführlicher zu gestalten, um dem Anfänger das Einarbeiten zu erleichtern. Ein ausführliches Namen- und Sachverzeichnis vervollständigen das Tabellenwerk, das jedem, der praktische Röntgenstrukturanalyse treibt, eine wertvolle Hilfe sein wird.

F. Motzkus (Berlin-Dahlem)

Hochspannungs-Isolierstoffe. Von *A. Imhof*-Muttenz/Basel. X, 313 Seiten mit 153 Abbildungen (Karlsruhe 1957, Verlag G. Braun). Ohne Preisangabe.

Als *Michael Faraday* vor etwa 130 Jahren das Wesen des Dielektrikums erkannt hatte, begann die Erforschung der natürlichen Isolierstoffe Glas, Glimmer, Bernstein, Mineralöl und Luft. Heute bezieht die Isolierstofftechnik ihre wesentlichen Impulse aus den synthetischen Methoden der Chemie. Die Starkstrom-Hochspannungstechnik speziell fordert besondere Leistungsfähigkeit gleichzeitig in elektrischer, elastischer, thermischer und bearbeitungstechnischer Hinsicht. Der Verfasser hat sich nicht nur zum Ziel gesetzt, dem Leser einen klaren Überblick über die gegenwärtige Bedeutung klassischer Werkstoffe zu geben, sondern er hat sich auch bemüht, den neuartigen synthetischen Isolierstoffen einen stärkeren Eingang in die Gedankenwelt der Physiker und Ingenieure der Hochspannungstechnik zu verschaffen. Dadurch hat das Buch sehr an Lebendigkeit und Aktualität gewonnen.

Aus dem Inhalt: Drei Arten der Klassifikation der Isolierstoffe nach chemischer Herkunft, Aufbaustruktur und Verwendungsart. Danach chemische und physikalische Grundlagen sowie verschiedene Prüfverfahren. Aus der Fülle der beschriebenen Isolierstoffe seien nur einige genannt: Sondergläser zur Verschmelzung mit Metallen, Hartpapiere und ihre Verwendung in Hochspannungs-Kondensatordurchführungen, imprägnierte Hölzer als Träger für Luftdrosselspulen, Plexiglas mit seiner Durchsichtigkeit, das vielseitige Polyvinylchlorid, Polyäthylen mit niedrigem Verlustfaktor und leichter Verarbeitbarkeit, Fluorokarbone mit Gebrauchs-Temperaturbeständigkeit, wasserabstoßende Silikonöle, Einbettungsharze in Spannungswandlern, Papiere in Mineralölen, chlorierte Polyphenyle mit schlechter Brennbarkeit. Aber auch die gasförmigen Dielektrika, besonders Luft, sowie das Hochvakuum als Isolierraum sind nicht ausgelassen. Weitere Kapitel behandeln atmosphärische Einwirkungen, spanabhebende Bearbeitung, das Schweißen und verschiedene Arten der Formgebung.

Das Buch schließt mit einer ausführlichen Gliederung der Normen für die Prüfmethoden in verschiedenen Ländern und einer Übersicht über mehr als 200 dem Verfasser besonders wichtig erscheinende Literaturstellen. Lose beigegeben sind 6 Übersichtstabellen über Imprägnierlacke, Gießharze, Füllstoffe für Araldit-gießharz, Lackdraht-Typen, Kunststoff-Zwischenprodukte und technische Daten für Glimmerprodukte. Diese Tabellen sind dem Praktiker eine wertvolle Hilfe.

W. Schaaffs (Berlin)

Strahlendosis und Strahlenwirkung. Tafeln und Erläuterungen. Unterlagen für den Strahlenschutz von *B. Rajewski*-Frankfurt a. M. unter Mitarbeit von *K. Aurand, O. Hug, H. Mergler, H. Muth, H. Pauly, A. Schaub, E. Six* und *I. Wolf*. 2. Auflage. XVI, 486 Seiten (Stuttgart 1956, Georg Thieme Verlag). Preis: Plastik DM 36,—.

Die erste Auflage dieses Buches ist im Juli 1954 abgeschlossen worden, im September 1954 erschienen und war einige Monate danach schon vergriffen. Das zeigt das große Interesse, welches dem behandelten Gebiet zu Beginn der Periode, da wir uns in Deutschland mit der Nutzbarmachung und Anwendung der „Atomkernenergie" zu beschäftigen versuchen, entgegengebracht wird. Die Freisetzung der Atomkernenergie ist mit der Aussendung von energiereicher Teilchen- und Wellenstrahlung verbunden, die im bestrahlten Organismus vielerlei Wirkung ausübt, bei sachgemäßer Dosierung heilend, bei Überdosierung zerstörend wirken kann. Das gesamte Erfahrungsmaterial über die Wirkung dieser Strahlungen in Zusammenhang mit der Dosis zusammenzutragen, ist Aufgabe dieses Buches. Es bringt die in der Literatur bekanntgewordenen Zahlenwerte in Tabellen (Teil B), die in einem einleitenden Teil A erläutert werden. Auf diese Weise werden die folgenden Gegenstände behandelt: Strahlungen, Strahlenreaktio-

nen und Strahlenschädigung; die akute Strahlenkrankheit; einmalige kurzzeitige Ganzkörperbestrahlung; Bedeutung der zeitlichen Dosisverteilung („Zeitfaktor"); Dauerbestrahlung – höchstzulässige Dosen; Teilkörperbestrahlung; Strahlenreaktionen der Organe; Blut und Blutbildungsorgane; Strahlenkrebs; genetische Strahlenwirkungen; die relative biologische Wirksamkeit der verschiedenen Arten ionisierender Strahlen (RBW); zulässige Mengen radioaktiver Isotope im menschlichen Körper; Erklärung und Definition der gebräuchlichen radiologischen Einheiten und Abkürzungen; Atombombenexplosionen. Mit einem Teil C, Bibliographie, wird das Buch abgeschlossen.

Die neue Auflage ist gegenüber der ersten erheblich erweitert: Während im Teil A nur wenige Seiten hinzugekommen sind, hat sich die Zahl der Tabellen von 79 auf 104 erhöht. Diese Vermehrung kommt zum größeren Teil den rein physikalischen Tabellen zugute (z. B. radioaktiven Zerfallsreihen, Isotopentabellen) und nur zum kleineren den spezifischen Gebieten des Buches. Eine ganz erhebliche Umfangvermehrung hat das Literaturverzeichnis erfahren: Während in der ersten Auflage rund 3000 Veröffentlichungen zitiert und ausgewertet wurden, sind es in der zweiten Auflage deren 7000. In der zweiten Auflage ist auch ein Sachverzeichnis dazugekommen, welches das Auffinden der zuständigen Arbeiten im Literaturverzeichnis ermöglicht.

Für jeden, der mit radioaktiven Stoffen arbeitet oder sonst irgendwie vor Aufgaben des Strahlenschutzes gestellt wird, ist dieses Tabellenwerk ein unentbehrliches Hilfsmittel.

W. Walcher (Marburg/Lahn)

Die Größenverteilung von Aerosolpartikeln und ihre Bestimmung durch elektrostatische Abscheidung. Von *V. G. Drozin*, und *D. De Deo*, (Departm. of Chem., Columbia University, New York). (Bericht der U. S. Atomic Energy Commission, 31. Aug. 1955, 61 S.)

Im Rahmen des vorliegenden Berichtes wird die Konstruktion und Überprüfung eines Aerosolabscheidegerätes mit Teilchengrößendiskriminator beschrieben. Die Abscheidung der Teilchen erfolgt in einem elektrostatischen Feld. Die Mehrfachaufladung der Teilchen in Abhängigkeit von ihrer Größe wurde theoretisch untersucht und gute Übereinstimmung mit experimentellen Untersuchungen an Stearinsäureaerosolen gefunden. Die Ergebnisse der Teilchengrößenbestimmung durch elektrostatische Abscheidung wurden mit Ergebnissen verglichen, die man bei Abscheidung in einem Zentrifugalabscheider und in einer Sedimentationskammer erhält. Der Bericht enthält eine vollständige Bibliographie über die Reinigung von Gasen mittels elektrostatischer Methoden.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Einführung in das Wesen der Dezimalklassifikation. Von *Karl Fill*-Wiesbaden. 40 Seiten (Berlin–Köln–Frankfurt [M] 1957, Beuth-Vertrieb). Preis: geh. DM 2,80.

Diese kleine Schrift des in der Benützung der DK seit Jahrzehnten wohlerfahrenen derzeitigen Leiters des Ausschusses für Klassifikation im Deutschen Normenausschuß vermittelt in einfacher, klarer und sachlicher Weise die Grundlagen der DK. Im Anschluß an allgemeine Betrachtungen des Problems des Ordnens und einem geschichtlichen Überblick erfolgt eine Schilderung des weltweit verbreiteten Systems, wobei in Haupttafel, Hilfstafeln, besondere und allgemeine Anhängezahlen aufgegliedert wird. Es ist zu begrüßen, daß man gerade auf die Grenzen der DK mit Nachdruck hinweist. Es kann gar nicht genug betont werden, daß es sich hier um ein Universalklassifikationssystem handelt, dessen Leistungsgrenzen auf wissenschaftlichen Spezialgebieten – von Ausnahmen abgesehen – sehr rasch erreicht sind und dessen logischer Aufbau häufig sehr zu wünschen übrigläßt (was u. a. auch für den unter 541.18 aufgegliederten Sektor der „Kolloidchemie, Chemie der Adsorptionserscheinungen, Kapillarchemie" gilt). Wenn auch mit Hilfe der DK in sehr vielen Fällen keine eindeutige Einordnung des Terminus möglich ist, sondern man ihn dann an mehreren Stellen des Systems unterbringen kann, so bildet doch die Angabe für die Klassifikation zutreffender DK-Zahlen besonders bei Publikationen eine wesentliche Erleichterung für deren richtige Einordnung. Die DK umgeht als Zahlenschlüssel auch die sonst oft unüberwindlichen sprachlichen Schwierigkeiten (z. B. zwischen deutsch und japanisch) in einfacher Weise. Trotz aller Bedenken ist deshalb zu wünschen, daß die Zahl der DK-Benützer weiterhin zunimmt. Die vorliegende Einführung wird diesem Bestreben sicher sehr förderlich sein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Brötz, W.-Heidelberg: **Grundriß der chemischen Reaktionstechnik.** 447 Seiten mit 228 Abb., 46 Tab. und 2 Tafeln (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 42.—.

Danielli, J. F.-London, *K. G. A. Pankhurst*-London und *A. C. Riddiford*-Southampton (Herausgeber): **Surface Phenomena in Chemistry and Biology.** 330 Seiten mit zahlr. Abb. und Tab. (London-New York-Paris-Los Angeles, Pergamon Press). Preis: geb. 63s.

Gmelins Handbuch der organischen Chemie. 8. Auflage. System-Nr. 15: **Silicium,** Teil C: Organische Siliciumverbindungen. XII, 501 Seiten mit 41 Abb. (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 276.—.

Gregg, S. J.-Exeter: **Oberflächenchemie fester Stoffe.** Übersetzt von *O. Henning*-Jena. 272 Seiten mit 108 Abb. und 8 Tafeln (Berlin 1958, Verlag Technik). Preis: geb. DM 21.—.

Keulemans, A. I. M.-Amsterdam: **Gas-Chromatographie.** Übersetzt von *E. Cremer*-Innsbruck. XVI, 208 Seiten mit 103 Abb. und 26 Tab. (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 24.—.

Niesper, A. A.-Zürich: **Tontrocknung.** X, 153 Seiten mit 51 Abb. (Wiesbaden-Berlin 1958, Bauverlag GmbH). Preis: kart. DM 15.—.

Staab, H. A.-Heidelberg: **Einführung in die theoretische organische Chemie.** XII, 760 Seiten mit 94 Abb. und 88 Tab. (Weinheim 1959, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 46.—.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

*Kölbel, H., E. Borchers u. K. Müller (Inst. f. Techn. Chem. d. Techn. Univ. Berlin). **Wärmeübergang in Blasensäulen. II. Messungen an viskosen Suspensionen.** (Chem.-Ing.-Techn. **30**, 729–734, 1958.)

Für verschiedene Suspensionen wurde der Wärmeübergang von einem in den Strömungskern einer Blasensäule eingehängten Heizkörper zum fluiden Medium in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz, der Viskosität und der Porosität der Verteilerplatten gemessen, wobei Wasser, Spindelöl und Maschinenöl als Modellsubstanzen dienten. Bei allen Messungen steigt der Wärmeübergangskoeffizient im laminaren Strömungsbereich stark an und nähert sich im turbulenten Bereich einem Grenzwert, der auch bei noch so hohen Durchsätzen nicht überschritten wird. Der Wert der Wärmeübergangszahl ist eine Funktion des Wärmewiderstandes in der sich zwischen Heizkörper und Blasensäule ausbildenden Grenzschicht. Innerhalb dieser Schicht findet der Wärmetransport ausschließlich durch Leitung statt. Mit steigendem Durchsatz erfolgt ein ständiger Abbau der Schicht und damit eine Erniedrigung des Wärmewiderstandes. Der Wärmeübergang läßt sich für alle Suspensionen, je nach Strömungszustand in der Säule, durch zwei dimensionslose Gleichungen erfassen. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

*Kortüm, G. u. J. Vogel (Inst. f. physikal. Chem. d. Univ. Tübingen). **Über reguläre und diffuse Reflexion an Pulvern und ihre Abhängigkeit von der Korngröße.** (Z. physik. Chem., N. F. **18**, 230 bis 241, 1958.)

Durch Ausmessung von Reflexionsspektren von Pulvern zwischen gekreuzten Polarisationsfolien läßt sich der diffuse Anteil der Reflexion von der Gesamtreflexion, die man ohne die Polarisationsfolien erhält, abtrennen. Damit wurde der Beweis erbracht, daß die bei Reflexionsmessungen an Pulvern beobachteten Abweichungen von der *Kubelka-Munk*-Funktion durch reguläre Anteile der reflektierten Strahlen verursacht werden. Da diese Anteile auch bei Korngrößen von etwa 1 μ noch beträchtlich sind, kann man die typischen Farbkurven solcher Pulver nur durch Messungen mit linear polarisiertem Licht oder durch starke Verdünnung mit einem Weißstandard gewinnen. Auch die diffuse Reflexion allein erweist sich bei Stoffen mit geringer Absorption als stark korngrößenabhängig, bei Stoffen mit starker Absorption dagegen als weitgehend unabhängig von der Korngröße. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

*van Krevelen, D. W. (Centraal Lab. d. Staatsmijnen in Limburg, Geleen, Niederlande). **Selektivität als chemisch-technologisches Problem.** (Helv. Chim. Acta **41**, 636–653, 1958.)

In der modernen chemischen Schwerindustrie spielt die Selektivität der Umsetzungen eine wesentliche Rolle. Einerseits ist Selektivität ein Faktor, von dem die Nutzleistung, welche die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bestimmt, abhängig ist. Andererseits bedeutet eine gute Selektivität, daß die Bildung ungewünschter Nebenprodukte wesentlich herabgesetzt werden kann. Der Verfasser diskutiert die durch physikalisch-chemische Faktoren bedingte Selektivität und erwähnt die Verkokung von Steinkohle als selektive Folgereaktion und die *Fischer-Tropsch*-Synthese als selektive Parallelreaktion. Weiterhin wird die durch physikalisch-technologische Faktoren bedingte Selektivität behandelt. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

*Pedersen, K. O. (Inst. of Physic. Chem., Univ. of Uppsala, Schweden u. Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Über Ladungs- und spezifische Ioneneffekte bei der Sedimentation in der Ultrazentrifuge.** (J. Physic. Chem. **62**, 1282 bis 1290, 1958.)

Sedimentationsmessungen von Rinderserumalbumin wurden in sauren und alkalischen Lösungen ($p_H \sim 2$ und $p_H \sim 9$) bei verschiedenen Ionenstärken durchgeführt. Hierbei wurde der Einfluß von einigen Neutralsalzen auf die Sedimentation der Makroionen untersucht. Die Effekte stimmen mit einer einfachen Theorie überein, die von den Autoren beschrieben wird. Eine quantitative Übereinstimmung mit dieser Theorie wird jedoch nicht erreicht, da die primären Ladungseffekte und die sekundären Salzeffekte größer sind. als sie erwartet wurden. Ein starkes Quellen der Moleküle kann für den größeren primären Ladungs-Effekt verantwortlich sein. Die spezifische Bindung von Anionen bewirkt unterschiedliche Sedimentationskoeffizienten bei gleichen p_H-Werten. Der Grenzwert der Sedimentationskonstanten hängt von der Natur des Kations ab. Diese Abhängigkeit wird im sauren Bereich auf das Quellvermögen des Makromoleküls zurückgeführt, das seinerseits eine Funktion der Aktivität der Salzlösung ist. Im alkalischen Bereich spielt eine unspezifische Bindung der Kationen eine Rolle. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

*Yang, J. T. (Res. and Developm. Division, Marcus Hook, Pa., USA). **Konzentrationsabhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung von Polymerlösungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5139–5146, 1958.)

Nach *Peterlin* können sowohl der Extinktionswinkel als auch das Doppelbrechungsinkrement von Polymerlösungen bei konstanter Scherungsgeschwindigkeit in erster Näherung zu der entsprechenden reduzierten Viskosität durch eine Gleichung in Beziehung gebracht werden. Mit Hilfe der *Huggins*schen oder *Martins*schen Viskositätskonzentrationsgleichung ist es möglich, die Konzentrationsabhängigkeit durch lineare Extrapolation zu eliminieren. Durch Analogiebetrachtungen können die aufgestellten Gleichungen auf starre Teilchen ausgedehnt werden. Über den Zusammenhang zwischen der effektiven Viskosität einerseits und der Teilchenlänge und Rotationsdiffusionskonstante andererseits wird berichtet.
T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Doremus, R. H. (General Electrics Res. Lab., Schenectady, N. Y. USA). **Die Kinetik der Fällung von ionischen Salzen aus ihren Lösungen.** (J. Physic. Chem. **62**, 1068–1075, 1958.)

Es werden Mechanismen für das Kristallwachstum aus ionischen Lösungen diskutiert und mit experimentellen Messungen der Fällungsgeschwin-

digkeit verglichen. In den betrachteten Systemen ist die Kristallwachstumsgeschwindigkeit im wesentlichen durch Grenzflächeneffekte bestimmt. Für das erste Stadium des Kristallwachstums aus der Lösung wird eine Adsorptionsschicht um den Kristallisationskeim angenommen. Die mathematische Auswertung dieser Annahme ist mit den experimentellen Ergebnissen konsistent. Im Vergleich zur Dauer der Meßperiode bilden sich Kristallisationskeime sehr rasch, und die Zahl der Salzpartikel bleibt während dieser Zeit konstant. Der Verfasser kommt zu dem Schluß, daß neben den Übersättigungseffekten Adsorptionsprozesse an der Kristallkeimoberfläche den Zeitfaktor des Kristallwachstums entscheidend beeinflussen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Ruszák, I., K. Fukker* u. *L. Králik* (Inst. f. prakt. Chem. der Technischen Universität u. des Forschungsinst. f. d. Textilind., Budapest, Ungarn). **Theorie und Anwendungsmöglichkeiten der polarographischen Maximaunterdrückung. V. Mitteilung: Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht der Zellulosediacetatmonophthalat-Fraktionen und der polarographischen Maximaunterdrückung ihrer alkalischen Lösungen. (Z. physik. Chem., N. F. **17**, 61–67, 1958.)

Es wurde durch Untersuchung der polarographischen Sauerstoff-Maximaunterdrückungsfähigkeit von Zellulosediacetatmonophthalat verschiedener Molekulargewichte festgestellt, daß bei gleicher Molzahl der Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht von gelöstem Zellulosediacetatmonophthalat und der Höhe des zum Teil unterdrückten Maximums durch eine Sättigungskurve charakterisiert werden kann. Dagegen ist die Maximaunterdrückungsfähigkeit solcher Substanzen, die nicht aus Kettenmolekülen bestehen, wie z. B. einzelne basische Farbstoffe, in essigsaurer Lösung gleicher Molzahl gemessen, gleich.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Stockmayer, W. H.* u. *A. C. Albrecht* (Dept. of Chem., Massachussets Inst. of Technology, Cambridge, Mass., USA). **Reibungskonstante von Kettenmolekülen mit exkludiertem Volumen. (J. Polymer Sci. **32**, 215–219, 1958.)

Mit Hilfe der Theorien von *Kirkwood* und *Fixman* wird die Ableitung der Reibungskonstante nach *Flory-Fox* für Ketten mit exkludiertem Volumen untersucht. Es ergibt sich, daß der effektive hydrodynamische Radius einer linearen Makromolekel weniger durch das exkludierte Volumen beeinflußt wird als der Gyrationsradius. Es folgt daraus, daß die *Flory-Fox*-Zahl P mit zunehmendem Molekulargewicht oder Lösungsmittelgute geringfügig abnehmen muß.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Bigelow, C. C.* und *L. H. Cragg* (Dept. of Chem., MacMaster Univ., Hamilton, Ontario, Canada). **Lichtstreuungsuntersuchungen über Effekte der kritischen Konzentration in verdünnten Polymerlösungen. (J. Polymer Sci. **32**, 187–192, 1958.)

Einen Beweis für einen durch kritische Konzentration bedingten Effekt bei verdünnten Lösungen von Polymeren wurde aus Lichtstreuungsmessungen in zwei ternären Systemen von Polymer A, Polymer B und Lösungsmittel L erhalten. Die Wurzel aus dem mittleren End-End-Abstandsquadrat $\sqrt{\overline{r^2}}$ von A wurde in einer Reihe von Gemischen (B/L) gemessen, die sich voneinander nur in Bezug auf c_B, die Konzentration des Polymeren B, unterschieden. Die Kurve $\sqrt{\overline{r^2}}$ gegen c_B zeigt ein schwaches Minimum bei dem System Polystyrol-Polyvinylacetat-Benzol und ein erkennbares Maximum beim System Polystyrol-Polyvinylacetat-Butanon, und zwar jedesmal bei Werten von c_B, die nahe den viskosimetrisch für die gleichen Systeme bestimmten kritischen Konzentrationen liegen, aber nicht identisch damit sind. Größe, Natur und Lage dieser durch kritische Konzentration bedingten Lichtstreuungseffekte werden zusammenfassend vom Standpunkt der ähnlichen, aber genauer bekannten Viskositätseffekte diskutiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Bak, T. A.* u. *K. Andersen* (Universitets Fysisk-Kemiske Institut, København, Dänemark). **Viskosität binärer Gemische. (Acta Chem. Scand. **12**, 1367–1372, 1958.)

In einem gewöhnlichen *Ostwald*-Viskosimeter wurden die Viskositätswerte für die Gemische $CCl_4/CHCl_3$, $C_6H_6/CH_2(C_6H_5)_2$ und $C_7H_{16}/C_{16}H_{34}$ bestimmt. In der ersten Mischung, in der Dipoleffekte dominieren, ist die Abweichung der Fluidität vom linearen Verlauf positiv, in den beiden übrigen Fällen negativ. Der erste Fall wird unter Heranziehung des „Theorems von den übereinstimmenden Zuständen" diskutiert, wobei gezeigt werden kann, daß die Dipolwechselwirkung für die Asymmetrie im Verlauf der „Überschuß-Fluidität" verantwortlich ist. Für die beiden anderen Gemische konnte bisher keine befriedigende theoretische Erklärung gefunden werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Erdenbeck, J. J.* u. *J. G. Kirkwood* (Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Statistische Mechanik irreversibler Prozesse in polymeren Lösungen. (J. chem. Phys. **29**, 909–913, 1958.)

Die *Kirkwood*-Theorie der irreversiblen Prozesse in polymeren Lösungen wurde neu formuliert und schließt nunmehr sämtliche Beiträge der von den monomeren Einheiten ausgeübten Reibungskräfte ein. Die verallgemeinerte Diffusionsgleichung, die der Verteilungsfunktion für den Nichtgleichgewichtszustand entspricht, die auf dieser Basis abgeleitet wurde, enthält ein neues Störungsglied, das vom äußeren Kraftfeld abhängt. Die allgemeine Theorie wurde auf das Problem der „intrinsic"-Viskosität angewandt. Obwohl die allgemeine Theorie nicht wesentlich von der ursprünglichen Form abweicht, mußten eine Reihe neuer Methoden angewandt werden, um „intrinsic"-Viskosität und Steifheit der Molekel durch Eigenfunktionen und Eigenwerte des *Ossin*-Wechselwirkungstensors und des verallgemeinerten Diffusionsoperators auszudrücken. Darüberhinaus wird eine zweite Formulierung der Viskosität gegeben, bei der das Ergebnis in Gliedern aus geeigneten Zeitfunktionen auftritt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Metzner, A. B.* (Univ. of Delaware, Newark, Del., USA). **Das Abreißen nicht-Newtonischer Flüssigkeiten bei hoher Scherspannung. (Ind. Engg. Chem. **50**, 1577–1579, 1958.)

Ein kritischer Überblick über alle erhältlichen Daten über das Abreißen von Polymerschmelzen bei der Strangbildung zeigt, daß die definitive Auswahl einer einzigen theoretischen Erklärung dieser Erscheinung zur Zeit noch nicht vorgenommen werden kann. Die Vorstellung, daß die Rauheit und

schließlich das Abreißen auf Turbulenz zurückzuführen sei, kann jedoch mit ziemlicher Sicherheit abgelehnt werden.

Untersuchungen mit verschiedenen viskosimetrischen Methoden könnten einen wertvollen Einblick in den wahren Mechanismus des Vorgangs geben. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

c) *Anorganische Chemie*

Kainz, J.* (Lab. für Hochfrequenztechnik der Porzellanfabrik Frauenthal). **Die dielektrischen Eigenschaften des Systems Barium-Strontium-Lanthantitanat. (Ber. Deutsche Keram. Ges. **35**, 69–77, 1958.)

Strontium- und Bariumtitanat kristallisieren in der kubischen Perowskitstruktur, aber mit Gitterkonstanten entsprechend Sr < Ba. Der *Curie*punkt bei Sr-Titanat liegt sehr niedrig, der von Ba-Titanat wird durch Zusatz von Sr-Titanat gesenkt. Die Erklärung ergibt sich aus der Betrachtung als „rattling-model". Zusätze von Lanthan-Titanat ($La_2O_3 \cdot 3\,TiO_2$) zu Ba-Titanat ergaben eine besonders starke Erniedrigung des *Curie*punktes, aber fast keine merkliche Änderung der Gitterkonstante. Im La-reichen Gebiet liegt eine bisher unbekannte Perowskitphase von $La_{2/3}TiO_3$, die durch die Besetzung von nur $^2/_3$ der verfügbaren Plätze eine starke Verzerrung der Elektronenverteilung ergibt, die für die starke Verschiebung des *Curie*punktes verantwortlich gemacht wird. Im Bereich zwischen 20 und 80% La-Titanat liegt eine Mischungslücke, die mit zunehmendem Sr-Gehalt in ihrer Breite abnimmt. In ihrer Verlängerung bezüglich des *Gibbs*schen Konzentrationsdreieckes wird eine Relaxationserscheinung beobachtet, die mit ca. 1000 Hz in einem bei Gittern bisher völlig ungewohnten Frequenzbereich liegt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Klein, E.* (Wissenschaftl. Fotograf. Labor., Leverkusen). **Die Beziehungen zwischen der Schwärzung und der Größe der entwickelten Silberaggregate (Z. Elektrochem. **62**, 993–999, 1958.)

Es werden Versuche zur Berechnung der Schwärze aus den Größen der entwickelten Silberkörner mitgeteilt. Die Formel von *Eggert-Arens-Heisenberg* wird diskutiert. Diese Formel gibt einen Zusammenhang von Schwärzung, Silberauftrag und mittlerem Korndurchmesser an. In Verbindung mit der Theorie für die chemisch entwickelte Schwärzung wird eine Deutung der photometrischen Konstante gegeben, die mit der von *Eggert* und *Küster* bestimmten gut übereinstimmt. Analytische Silberbestimmungen wurden bei drei Versuchsemulsionen verschiedener Körnigkeit durchgeführt. Aus diesen Ergebnissen konnte der mittlere Korndurchmesser berechnet werden. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Klein, E.* (Wissenschaftl. Fotograf. Labor, Leverkusen). **Beitrag zur Frage der Kristalltracht von Halogensilberkörnern einer fotografischen Schicht. (Z. Elektrochem. **62**, 1000–1004, 1958.)

Die Arbeit befaßt sich mit einer allgemeinen Erklärung des Kristallhabitus an Silberbromid-Mikrokristallen im Anschluß an Vorstellungen von *Trivelli* und *Sheppard* über die Wachstumshemmung bestimmter Kristallflächen. Elektronenmikroskopische Stereoaufnahmen bestätigen die theoretisch abgeleiteten Kornformen.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Chessick, J. J.* u. *A. G. Zettlemoyer* (Chem. Dept., Lehigh University, Bethlehem, Pa., USA). **Untersuchung von Silikat-Mineralien. V. Eine quantitative Bestimmung der Azidität von Austauschergruppen des Attapulgits. (J. Physic. Chem. **62**, 1217–1219, 1958.)

Eine quantitative Bestimmung der Azidität von Austauschergruppen des Attapulgitlehmes wurde durchgeführt. Proben wurden im Vakuum bei 400°C aktiviert und gesättigtem Butylamindampf ausgesetzt. Die Gesamtmenge des chemisorbierten Amins und die bei Temperaturen zwischen 25° und 400°C desorbierten Mengen wurden bestimmt. Die Benetzungswärmen in flüssigem Butylamin wurden als Funktion der Oberflächenkonzentration aufgetragen. Die differentiellen Wärme- und Energieverteilungskurven wurden aus der integralen Benetzungswärme berechnet. Zur Bestimmung der Azidität der Austauschergruppen von Attapulgit wurden spektroskopische Messungen durchgeführt.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

James, T. H.* u. *W. Vanselow* (Kodak Res. Lab., Eastman Kodak Company, Rochester, N. Y., USA). **Lösungsgeschwindigkeiten von Silberhalogenidkristallen in Emulsionen (J. Physic. Chem. **62**, 1189–1194, 1958.)

Eine Methode zur Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeiten von photographischen Silberhalogenidkörnern wird beschrieben. Die Lösungsgeschwindigkeit von reinem Silberchlorid in Kaliumchloridlösungen sinkt auf ein Minimum ab und wächst mit steigender Chloridionenkonzentration wieder. Die Lösungsgeschwindigkeit von Silberchlorobromid, Silberbromid und Silberjodobromid in Kaliumbromidlösungen passiert ebenfalls ein Minimum und wächst mit der Bromidionenkonzentration. Die Lösungsgeschwindigkeit von Silberchlorobromid, Silberbromid und Silberjodobromid in Kaliumchloridlösungen wächst fast linear mit steigender Chloridionenkonzentration und zeigt kein Minimum. Die Lösungsgeschwindigkeit von Silberbromid und Silberjodobromid in Gegenwart von Natriumsulfit durchläuft ein Minimum mit steigender Bromidionenkonzentration. Die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von Silberbromid von der spezifischen Oberfläche des Festkörpers ändert sich mit dem benutzten Lösungsmittel. Im Falle der Sulfitlösung ist die Lösungsgeschwindigkeit kleiner, als bei proportionalem Verhalten zur Oberfläche zu erwarten wäre. Für Bromid- und Thiocyanatlösungen ist die Lösungsgeschwindigkeit proportional der Oberfläche. Für Ammoniaklösungen ist sie kleiner, als Proportionalität zur Oberfläche erwarten ließe. Der Lösungsmechanismus wird im Hinblick auf die Anwesenheit von Ionenkomplexen, den Grad der Oberflächenbeschaffenheit und die Oberflächenladungseffekte diskutiert.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

O'Connor, T. L.* u. *S. A. Greenberg* (Ionics, Inc., Cambridge, Mass. u. Seton Hall Univ., South Orange, N. J., USA). **Die Kinetik der Auflösung von SiO_2 in wäßrigen Lösungen. (J. Physic. Chem. **62**, 1195–1198, 1958.)

Bei der Untersuchung der Geschwindigkeiten, mit denen sich SiO_2 in gerührten wäßrigen und alkalischen Lösungen auflöst, zeigte es sich, daß die Lösungsgeschwindigkeit der Oberfläche proportional ist. Da in Wasser auch die umgekehrte

Reaktion, nämlich die Polymerisation, auftritt, ist dort die Geschwindigkeit ebenso der Kieselsäurekonzentration in der Lösung proportional. Man fand folgende Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeit (1) $dC/dt = K_1 S$; gültig im alkalischen Bereich, und (2) $dC/dt = K_2 S(C_e - C)$ für Wasser. C bedeutet die Konzentration an monomerer Kieselsäure (C_e im Gleichgewichtszustand) und S die spezifische Oberfläche des SiO_2-Präparates. Tritt Flockung ein, so muß Ausdruck (2) modifiziert werden. Es ließ sich zeigen, daß die Oberfläche von pulverisiertem Quarz mit einer Schicht aus amorpher Kieselsäure bedeckt ist, ferner, daß kolloidales SiO_2 inhomogene Struktur besitzt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Singh, R. S.* u. *S. Prakash* (Chem. Labs., Univ. Allahabad, Indien). **Untersuchungen über die Komplexbildung mit kolloidalem Mercurisulfosalicylat. III. Komplexes Uranyl-Mercurisulfosalicylat. (J. Indian Chem. Soc. **35**, 555–561, 1958.)

Durch potentiometrische, konduktometrische und kolorimetrische Untersuchungen wurde die Komplexbildung zwischen Uranylnitrat und Kalium-Chloromercurisulfosalicylat verfolgt. Man fand, daß nur ein einziger Komplex entsteht, bei dem die Komponenten im Verhältnis 1:1 vorliegen, nämlich bei $p_H = 4{,}5$. Während der Komplexbildung wird der phenolische Wasserstoff verdrängt und die komplexe Bindung erfolgt zwischen den Sauerstoffatomen der Phenol- und der Carboxylgruppen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Waidelich, W.* (Physikal. Inst. der T. H. München). **Zusammenhang zwischen der Struktur der Silberbromid-Körner und der Empfindlichkeit photographischer Emulsionen. (Z. angew. Physik **10**, 525–531, 1958.)

Durch Präzisionsmessungen der Halbwertsbreite von *Debye-Scherrer*-Linien photographischer Emulsionskörner wurden die Größen der kohärenten Gitterbereiche bestimmt. Dabei fand man, daß die Größe der kohärenten Bereiche um so kleiner ist, je höher die Empfindlichkeit. Aus den experimentellen Ergebnissen wird geschlossen, daß das innere latente Bild hauptsächlich an „innneren Oberflächen", den Grenzen der homogenen Gitterbereiche, entsteht. Dies läßt sich durch die Annahme erklären, daß im Innern eines ungestörten AgBr-Gitters kein Platz für ein wachsendes Zentrum ist. Durch getrennte Entwicklung des Innen- und Oberflächenbildes konnte gezeigt werden, daß die Zahl von inneren Entwicklungszentren um so höher ist, je mehr innere Oberflächen vorliegen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kämpf, G.* u. *H. W. Kohlschütter* (Eduard-Zintl-Inst. f. anorg. u. phys. Chem. d. T. H. Darmstadt). **Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens poröser Stoffe. (Z. Elektrochem. **62**, 958–965, 1958.)

Die spezifische Oberfläche eines Standardpräparates von Silicagel wurde nach verschiedenen Methoden untersucht. Diese Methoden waren: BET-Auswertung mit Stickstoff als Adsorbat, BET-Auswertung mit Wasser als Adsorbat, Oberflächenberechnung aus dem Porenvolumen und dem mittleren effektiven Porenradius, Oberflächenberechnung über die Bestimmung der freien Enthalpie der Oberfläche. Die Ergebnisse lassen sich in befriedigende Übereinstimmung bringen, wenn als Flächenäquivalent einer Wassermolekel in der ersten Adsorptionsschicht der Wert 20.5 Å² eingesetzt wird. Es wird gezeigt, daß das aus dem Endwert der Adsorptionsisotherme (Typ IV der BET-Klassifikation) für das System Silicagel/Wasser errechnete Porenvolumen nicht unmittelbar dem wirklichen Volumen entspricht. Die Volumenbeanspruchung des Wassers in der ersten Adsorptionsschicht ist hier in erster Linie mit zu berücksichtigen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McDonald, R. S.* (General Electric Res. Lab., Schenectady, N. Y., USA). **Verfolgung der Oberflächenabhängigkeit bei amorphem SiO_2 durch Ultrarot-Spektroskopie. (J. Physic. Chem. **62**, 1168 bis 1178, 1958.)

Die Infrarotspektren der Silanolgruppen wurden bei großer Auflösung im Spektralbereich zwischen 2800 und 4000 cm^{-1} bei zwei Präparaten von amorphem SiO_2 aufgenommen. Bei den Präparaten handelt es sich um ein reines durch Fällung gewonnenes SiO_2, ferner um CABOSIL, das man durch Hydrolyse von $SiCl_4$ bei hohen Temperaturen in einer Flamme erhalten hatte. Es ergab sich, daß die Hydroxylgruppen auf der SiO_2-Oberfläche in sehr verschiedenen Zuständen vorliegen können, die sich durch unterschiedliche Absorption im ultraroten Gebiet anzeigen. Messungen der UR-Frequenzen wurden deshalb zur Untersuchung des Verhaltens der einzelnen Typen von Hydroxylgruppen unter variierenden Bedingungen herangezogen. Man fand, daß Silanolgruppen auf der Oberfläche von gefälltem SiO_2 in der Hauptsache wasserstoffgebunden vorliegen, während diejenigen auf der CABOSIL-Oberfläche vorwiegend isoliert sind. Nach achtstündiger Entgasung bei 940° im Vakuum blieben deutliche Mengen an isolierten Silanolgruppen auf den Oberflächen beider Präparate zurück; wasserstoffgebundene Gruppen waren in keinem Falle mehr zu entdecken. Während der Entgasung wurde die Absorptionsbande der Silanolgruppen in der Oberfläche viel enger und nach höheren Frequenzen verschoben, was bedeutet, daß die während der Entgasung zerstörten Silanolgruppen eine wesentlich andere Umgebung hatten als diejenigen, die nach der Entgasung zurückblieben. Durch die Zerstörung der Silanolgruppen während der Entgasung entstanden aktive Oberflächenbereiche, die bei Raumtemperatur schnell mit Wasserdampf reagierten, wobei Regenerierung der wasserstoffgebundenen Silanolgruppen eintrat.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Morton, M.* u. *I. Pfirma* (Inst. of Rubber Res. Univ., Akron, O., USA). **Die Verzweigungsreaktion. II. Styrol und Methylmethacrylat. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5596–5602, 1958.)

Es wurde versucht, die Übertragungskonstanten von Polystyrol und Polymethylmethacrylat bei der Homopolymerisation und der Pfropf-Copolymerisation von Styrol und Methylmethacrylat zu bestimmen. Die Polymerisation der Monomeren in Anwesenheit von variierenden Mengen von Oligomeren wurde durchgeführt und die entstehenden Polymeren wurden sorgfältig getrennt. Der Effekt der Endgruppen der Oligomeren wurde durch Anwendung Oligomerer von verschiedenem Molekulargewicht (500–5000) bestimmt. Wie erwartet, fand man einen Hinweis für eine Kettenübertragung zwischen Styrolradikalen und Polystyrol. Die Werte der Übertragungskonstanten

werden in einer Tabelle angegeben. Diese bestätigen die erwartete Größenordnung der Übertragungsreaktionen. Es wird vermutet, daß unter normalen Bedingungen eine Seitenkettenbildung sehr selten erfolgt. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Overberger, C. G.* u. *P. V. Bonsignore* (Dept. of Chem., Polytechn. Inst. of Brooklyn, N.Y., USA). **Synthese von Verbindungen, die den Bruchstücken von synthetischen Sulfhydryl-Polymeren entsprechen. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5427–5430, 1958.)

Die Synthese von 2,4-Di-p-mercaptophenylpentan wird beschrieben. Diese Verbindung dient als Modell und repräsentiert ein Bruchstück von einem hydrolysierten Polymeren des p-Vinylphenylthioacetats. Die Synthese von Methyl-2, 2-dimethyl-4-phenylvaleriansäureester, einer Vorstufe des Modells, das ein Bruchstück des hydrolysierten Copolymeren von p-Vinyl-phenylthioacetats und Methylmethacrylats darstellt, wird ebenfalls beschrieben. Pyrolytisches Cracken des Äthyläthers von 2,2-Dimethyl-3-acetoxy-4-phenylvaleriansäure, der zuerst als ein Zwischenprodukt der Modellverbindung untersucht wurde, bewirkt eine leichte Aufspaltung der Carboxyäthyl- und Acetatgruppen und ergibt 2-Methyl-4-phenylpenten-2. Ein Mechanismus dieser Reaktion wird diskutiert. Zur Herstellung von Dithiokohlensäureäthylester wird ein verbessertes Verfahren beschrieben. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Saltman, W. M., W. E. Giobs* u. *J. Lal* (Res. Lab., Goodyear Tire u. Rubber Co, ‚Acron, O., USA). **Über den Mechanismus der Isoprenpolymerisation mit Aluminium-Triisobutyl-Titantetrachlorid als Katalysator. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5615–5622, 1958.)

Eine Analyse des komplexen Katalysators, den man durch Mischen von Aluminium-Triisobutyl und Titantetrachlorid erhält, zeigt, daß sich fast das gesamte Titan in dem festen Niederschlag in einer reduzierten Wertigkeitsstufe befindet. Steigert man den Aluminiumalkylgehalt, so verändert sich das feste $TiCl_3$ durch partielle Substitution des Chlors durch Alkylgruppen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit des Isoprens hängt stark von dem Molverhältnis Al/Ti ab. Eine maximale Geschwindigkeit wird bei einem äquimolaren Verhältnis erreicht. Hierbei entsteht ein gummiartiges Produkt. Ein weiteres Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit wurde durch Variation des Molverhältnisses Al/Ti erreicht. Hierbei entstand ein harzförmiges Polymer. Die Reaktion verläuft bezüglich der Konzentration des Monomeren nach der 1. Ordnung und hat eine Aktivierungsenergie von 14400 cal/Mol. Die Gesamtreaktion ist proportional der Konzentration des Monomeren, des Aluminiumalkyls und des Titantetrachlorids. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Mechanismus von *Langmuir* und *Hinshelwood*.
T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Cox, J. R.* jr. u. *F. H. Westheimer* (Mallinckrodt Labor of Harvard University, Cambridge, Mass., USA). **Die Oxydation von dreifach substituierten Phosphiten durch Distickstofftetroxyd. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5441–5443, 1958.)

Distickstofftetroxyd oxydiert bei der Temperatur von Trockeneis dreifach substituierte Phosphite zu den entsprechenden Phosphaten. Derartige Versuche wurden in Methylenchloridlösungen durchgeführt. Das Oxydationsmittel wird zu einem Gemisch von N_2O und N_2 reduziert. Die Methode erlaubt die Herstellung von Tri-t-butylphosphat und anderen leicht solvolysierbaren Phosphaten, die vorher noch nicht synthetisiert worden waren. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Erickson, J. L. E.* u. *G. N. Grammer*, Coates Chemical Lab., Baton Rouge, La., USA). **Über die Polymerisation von Phenylacetaldehyd. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5466–5469, 1958.)

Bei der Polymerisation von Phenylacetaldehyd wurde ein Trimer erhalten. Dieses scheidet sich nach 8 bis 10 Monaten teilweise kristallin ab und konnte als 2,4-Dibenzyl-5-phenyl-6-hydroxy-1,3-dioxan identifiziert werden. Außerdem entsteht bei der Polymerisation von Phenylacetaldehyd Phenylacetaldol. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Henglein, A.* u. *C. Schneider* (Inst. f. physikal. Chem. d. Univ. Köln). **Abbau und Vernetzung des Polystyrols in Lösung durch ^{60}Co-Gamma-Strahlen. (Z. physik. Chem., N. F., **18**, 56–73, 1958.)

Untersuchungen hinsichtlich des Abbaues und der Vernetzung von Polystyrol durch ^{60}Co-Gamma-Strahlen führten zu folgenden Ergebnissen: Polystyrol erfährt in Lösung durch Gamma-Strahlen einen Abbau der Hauptkette und intermolekulare Vernetzung. Die Geschwindigkeit der Vernetzung ist in Äthylacetat und Dioxan, in denen das Polystyrol in Form von Mizellen gelöst ist, erheblich groß. Unterhalb einer Konzentration von 20 g/l wird kein vollständiges Netzwerk gebildet. Die Vernetzung in Lösung wird durch kleine Mengen von Polymerisations-Inhibitoren gehemmt. In Chloroform- und Tetrachlorkohlenstoff-Lösung tritt nur Abbau der Hauptkette des Polystyrols durch indirekte Strahlenwirkung ein. Im Lösungsmittelgemisch Chloroform-Dioxan übt Chloroform einen hemmenden Einfluß auf die Vernetzung des gelösten Polystyrols aus, während Dioxan eine Schutzwirkung gegen den Abbau der Hauptkette besitzt. Ähnliche Effekte treten in Benzol-Dioxan- und in Benzol-Äthylacetat-Gemischen auf. Sauerstoff beschleunigt in allen Lösungsmitteln den Abbau der Hauptkette. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Burke, W. J.* u. *S. H. Ruetman* (Dept. of Chem., Univers. of Utah, Salt Lake City, Uh. USA). **Lineare Phenol-Formaldehyd-Polymere. Kondensation von o-Chlorphenol mit Formaldehyd. (J. Polymer Sci. **32**, 221–228, 1958.)

Die Kondensation von o-Chlorphenol mit Formaldehyd verläuft freiwillig bei 150°C in einem geschlossenen System in Gegenwart von bis (—2-Äthoxy)-äthyläther als Lösungsmittel und p-Toluolsulfon als Katalysator unter Bildung von hochmolekularen linearen Polymeren. Die Verwendung hoher Konzentrationen des Reaktionsmittels und eines kleinen Überschusses von Formaldehyd begünstigten Produkte von hohem Molekulargewicht. Die Auswertungen der Ultrarotspektren und der Analysenergebnisse von solchen Polymeren und ihren Acetylderivaten ergaben, daß die o-Chlorphenol-Rückstände durch Methylbrücken in ortho- und para-Stellung miteinander verbunden sind. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Orr, R. J.* und *H. L. Williams* (Res. and Development Div., Polymer Corp. Ltd., Sarnia, Ontario, Kanada). **Polarisationseffekte bei Copolymerisationsreaktionen von Aconitsäure und einiger ihrer Ester mit nichtpolaren Monomeren. (J. Polymer Sci. **32**, 89–98, 1958.)

Untersuchungen von Copolymerisationsreaktionen der Akonitsäure und einiger ihrer Ester mit nichtpolaren Monomeren deuten darauf hin, daß elektrostatische Erscheinungen, die durch den beweglichen Wasserstoff der freien Säure bedingt sind, auftreten, wodurch Anomalien entstehen, derart, daß konventionelle Methoden für die Analyse der Reaktionsdaten nicht mehr anwendbar sind. Es wird eine Methode vorgeschlagen zur Bestimmung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die neue Methode wird mit experimentellen Daten konfrontiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Melville, H. W., F. W. Peaker* u. *R. L. Vale* (Chem. Dept., Univ. of Birmingham, Großbritannien). **Die Synthese verzweigter Ketten von Polyvinylacetat. (Makromol. Chem. **28**, 140–165, 1958.)

Eine Synthese definiert verzweigter Polyvinylacetate wird beschrieben. Zunächst werden lineare Polymerisate durch eine bei niedriger Temperatur ausgeführte Photopolymerisation, die nur bis zu einem kleinen Umwandlungsgrad geht, dargestellt. Durch partielle Hydrolyse werden in dieses „Rückgrat"-Material Hydroxylgruppen eingeführt, die mit den Säurechloridendgruppen eines niedermolekularen Polymeren zur Reaktion gebracht werden. Dieses Pfropfpolymer wurde durch eine mit einem carboxylhaltigen Initiator ausgelöste Polymerisation von Vinylacetat dargestellt und seine Carboxylendgruppen mit Thionylchlorid chloriert.

Diese Methode erlaubt eine Fraktionierung der Haupt- und Seitenketten vor der Pfropfreaktion. Der Verzweigungsgrad wurde radiochemisch und durch Infrarotanalyse bestimmt. Die Viskositäten der linearen und der verzweigten Polymerisate wurden in Tetrahydrofuran gemessen. Bei gleichem Polymerisationsgrad scheinen die Verzweigungen ohne Einfluß auf die Grenzviskosität zu sein.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Schwyzer, R., B. Iselin, H. Kappeler, B. Riniker, W. Rittel* u. *H. Zuber* (Forschungslab. der CIBA A.G., Basel, Schweiz). **Synthese hochwirksamer Oktapeptide mit der vermutlichen Aminosäuresequenz des noch unbekannten Hypertensins II aus Rinderserum (Val^5-Hypertensin II ...). (Helv. Chim. Acta **41**, 1287–1295, 1958.)

Die Synthese von zwei Oktapeptiden, H.Asp.(β-NH_2)-Arg-Val-Tyr-Val-His-Pro-Phe.OH und H · Asp (β-OH)-Arg-Val-Tyr-Val-His-Pro-Phe · OH wird ausführlich beschrieben. Die Produkte besitzen eine sehr starke hypertensive Aktivität und sind vielleicht mit dem bisher unbekannten Val^5-Hypertensin II des Rinderblutes identisch.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Sönnerskog, S.,* (A-B Svenskt Konstsilke, Borås, Schweden). **Über die Reaktion zwischen Polyacrylnitril und Hydrazin. (Acta Chem. Scand. **12**, 1241–1246, 1958.)

Zwischen Polyacrylnitril und Hydrazin oder Hydrazinhydrat findet eine Reaktion statt, bei der ein neues Polymer entsteht, das in allen bekannten Lösungsmitteln für Polyacrylnitril unlöslich ist, selbst wenn die Reaktion nur von geringem Umfang war. Die Unlöslichkeit wird durch eine intermolekulare Reaktion hervorgerufen, deren Vernetzungseinheit 4-N-Amino-1,2,4-triazol ist.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Guidotti, G.* u. *E. Clerici* (Inst. of General Pathol., Univ. Mailand, Italien). **Papierelektrophorese löslicher Proteine aus regenerierender Rattenleber. (Experientia **14**, 341–342, 1958.)

Mit Hilfe der Papierelektrophorese wurden die Wanderungseigenschaften von Proteinen und löslichen Glycoproteinen aus regenerierender Rattenleber untersucht. Die Anfärbung mit Amidoschwarz zeigt, daß das Wanderungsverhalten von Proteinen aus der normalen Leber und solchen aus der regenerierenden im elektrischen Feld sehr ähnlich ist. Durch die von *Köiw* und *Grönwall* angegebene Färbemethode konnte gezeigt werden, daß der Gehalt der leberlöslichen Glycoproteine 24 Stunden nach der Hepatektomie stark vermindert und erst nach 30 Tagen wieder auf den normalen Wert angestiegen ist.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Foley, R. T.* u. *S. P. Newberry* (General Engg. Lab., General Electric Comp., Schenectady, N. Y., USA). **Der Beitrag des Röntgenstrahlen-Mikroskops zur Untersuchung von Oberflächenreaktionen. (J. Physic. Chem. **62**, 1184–1188, 1958.)

Das Röntgenstrahlenmikroskop ist ein wertvolles Hilfsmittel zur Untersuchung von Oberflächenreaktionen, da sich damit Veränderungen im Substrat mit fortschreitender Reaktion verfolgen lassen. Zur Untersuchung wurden zwei chemische Grenzflächenreaktionen ausgewählt: die Spannungskorrosion einer Magnesiumlegierung und das Anfressen von Aluminiumlegierungen. Die Beobachtungen am System der Magnesiumlegierung während der Spannungskorrosion ergaben, daß die Art der auftretenden Sprünge, der Umfang der Vernarbung und der relative Beitrag der chemischen und mechanischen Faktoren je nach der Art der Wärmebehandlung der Legierung variierten. Die Versuche mit den Aluminiumlegierungen stützen die klassische Korrosionstheorie hinsichtlich des Einflusses der zweiten Phasen. Jedoch verhält sich die zweite Phase in Aluminium vom Typus 2024 völlig verschieden von den getrennten Phasen im Typus 7075. In beiden Fällen konnten aus den Beobachtungen mit dem Röntgenstrahlenmikroskop wertvolle Aufschlüsse gewonnen werden, die die Verfolgung von unterhalb der Oberfläche lokalisierten Effekten und die Aufklärung der Beteiligung der zweiten Phasen an der Reaktion betreffen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lorenz, W.* (Inst. f. physikal. Chem. d. Univ. Leipzig). **Zweidimensionale Assoziation adsorbierter Alkohole an Quecksilberelektroden. (Z. physik. Chem., N. F. **18**, 1–10, 1958.)

Der Adsorptionsmechanismus von N-Propylalkohol und N-Hexylalkohol wurde von dem Autor an der Grenzfläche Quecksilber/wäßrige KCl-Lösung mittels Impedanzmessungen untersucht. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Doppelschichtkapazität-Potential-Kurve und dem Frequenzgang der Adsorptionsimpedanz ergab sich, daß beim Propylalkohol näherungsweise eine *Langmuir*sche Adsorptionskinetik mit Diffusions- und Adsorptionshemmung vorliegt. Beim Hexylalkohol trat außer

Diffusion und Adsorption noch eine Assoziation der adsorbierten Moleküle ein, die kinetisch getrennt vom Adsorptionsschritt verläuft.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Tuck, D. G.* (Dept. of Chem. and Lab. for Nuclear Studies, Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Anwendung der Theorie des Ladungsüberganges auf die Adsorptionswärmen inerter Gase an Aktivkohle. (J. Chem. Phys. **29**, 724–726, 1958.)

Die Adsorption inerter Gase an Aktivkohle wird vom Gesichtspunkte des Ladungsüberganges bei Bildung nichtgebundener Komplexe betrachtet, weiter werden die Wechselwirkungsintegrale aus den Adsorptionswärmen bei der Bedeckung 0 berechnet. Die auf diese Weise erhaltenen numerischen Werte vertragen sich mit ähnlichen Angaben in der Literatur. Es wird gezeigt, daß die bereits früher festgestellte lineare Beziehung zwischen der Adsorptionswärme inerter Gase an Aktivkohle und den Polarisierbarkeiten der Gase auf der Grundlage dieser Theorien befriedigend abgeleitet werden kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rosenberg, A. J.* (Lincoln Lab., Inst. of Technol., Lexington, Mass., USA). **Die Adsorption von Krypton an Germanium. (J. Physic. Chem. **62**, 1112–1119, 1958.)

Bei 77,8° und 82,3°K wurde in einem Druckbereich von 10^{-4} mm bis 4 mm (dies entspricht einer Monoschichtbelegung von 15–20%) die Adsorption von Krypton an Germanium gemessen und aus den Ergebnissen die partielle molare freie Energie $\Delta\mu$, die Enthalpie Δh und die Entropie berechnet. Unter der Annahme, daß die Polarisierbarkeit des Germaniums auf die Oberfläche beschränkt ist, wurde eine untere Grenze für die Adsorptionsenergie berechnet. Die berechneten Werte sind jedoch zu groß, was auf eine energetische Inhomogenität der Oberfläche schließen läßt. Diese Annahme wird durch die Schwankungen in Δh bei geringen Belegungen bestätigt. Der Übergang von der Erstschicht-Belegung zur Zweitschicht-Belegung erfolgt abrupt. Δh fällt steil ab und die partielle molare Entropie erreicht ein Maximum. Eine Oxydierung der Oberfläche verringert alle drei thermodynamischen Potentiale.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Foss, J. G.* u. *L. H. Reyerson* (School of Chem., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Die Sorption von Wasserdampf an vorbehandelter Ribonuklease. (J. Physic. Chem. **62**, 1214–1216, 1958.)

Isothermen-Daten für die Wasserdampfsorption an Ribonuklease werden angegeben. Die Adsorptionswärmen und Adsorptionsentropien werden berechnet und kurz diskutiert.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Kortüm, G.* u. *W. Braun* (Inst. f. Physikal. Chem. d. Univ. Tübingen). **Reflexionsmessungen an adsorbierten Molekülverbindungen. (Z. physik. Chem., N. F. **18**, 242–254, 1958.)

Die Bildung der Molekülverbindungen Pyren-Trinitrobenzol und Anthracen-Trinitrobenzol an verschiedenen Adsorbentien wurde untersucht. Mit Hilfe eines Iterationsverfahrens wurden die Dissoziationskonstanten K dieser Verbindungen in der monomolekularen Grenzschicht ermittelt. Die Molekeln müssen danach als mehr oder weniger beweglich in der zweidimensionalen Adsorptionsphase betrachtet werden. Der Vergleich mit den K-Werten der gleichen Verbindungen in Lösung zeigte jedoch, daß die Dissoziationskonstanten in der Adsorptionsschicht und damit auch die freie Enthalphieänderung bei der Dissoziation um mehrere Zehnerpotenzen kleiner sind als in Lösung.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Schwab, G.-M.* u. *E. Schneck* (Inst. f. physikal. Chem. d. Univ. München). **Über Farbverschiebungen durch Adsorption. (Z. physik. Chem., N. F. **18**, 206–222, 1958.)

An acht verschiedenen Verbindungen wurde von den Autoren eine Veränderung des Absorptionsspektrums im reflektierten Licht bei Adsorption an festen Oberflächen festgestellt. Allgemein zeigte sich dabei, daß die Verschiebungen der Absorptionsbanden nach längeren Wellen um so größer und die Farbveränderungen um so deutlicher sind, je stärker der saure Charakter des Adsorbens und der basische des Adsorbats ist. Zwischen *Broensted-* und *Lewis*-Säuren sowie zwischen polarisierender und polarer Adsorption konnte dabei nicht grundsätzlich unterschieden werden.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Grahame, D. C.* (Dept. of Chem., Amherst College, Amherst, Mass., USA). **Analytische Anwendungen von Messungen elektrischer Doppelschichten. (Anal. Chem. **30**, 1736–1741, 1958.)

Ein Überblick über die möglichen analytischen Anwendungen der neuerdings entwickelten Technik zur Messung des Kapazitäts- und Polarisationswiderstandes von elektrischen Doppelschichten zeigt, daß sich die Methode mit den Anwendungen der Polarographie vergleichen läßt. Zur Messung der Kapazität der elektrischen Doppelschicht wurde eine Galliumelektrode mit Erfolg benutzt. Mit einer Quecksilbertropfelektrode wurden dieselben Erfahrungen gemacht. Die Galliumtropfelektrode arbeitet in nichtwäßrigen Medien besonders gut und ist möglicherweise für das Studium von elektrochemischen Reaktionen von Nutzen.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Jefferson, T. B., O. W. Witzell* u. *W. L. Sibbitt* (Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Wärmeleitfähigkeit von Graphit-Siliconöl- und Graphit-Wasser-Suspensionen. (Ind. Eng. Chem. **50**, 1589 bis 1592, 1958.)

Es gibt praktisch keine Methoden, die eine verläßliche Voraussage der thermischen Leitfähigkeit von Suspensionen fester Stoffe in Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Suspensionszusammensetzung gestatten. Deshalb wurde eine explizite analytische Gleichung für die scheinbare Wärmeleitfähigkeit einer Zweiphasenmischung entwickelt, und zwar in Form einer Funktion der Komponentenleitfähigkeiten. Daneben wurden die Leitfähigkeitswerte einer Konzentrationsreihe von Graphit in Wasser und Siliconöl-Gelen gemessen und die Ergebnisse mit den theoretischen, aus der abgeleiteten Gleichung berechneten Werten verglichen.

Die Formgebung von Wärmeübertragungsvorrichtungen bei chemischen Prozessen, bei denen ein Wärmestrom in Zweiphasenmischungen hinein oder aus den Mischungen heraus auftritt, hängt weitgehend von Wärmeleitfähigkeitsdaten ab, für die sich nunmehr zuverlässige Werte berechnen lassen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Luborsky, F. E.* (Instrument Dept. General Electric Corp., West Lynn, Mass., USA). **Die Wachstumsgeschwindigkeit von kolloidalen Kobaltteilchen in Quecksilber. (J. Physic. Chem. **62**, 1131 bis 1132, 1958.)

Das Wachstum von Kobaltpartikeln in Quecksilber von 75–300 Å Radius gehorcht, wie durch Messung der magnetischen Koerzitivkräfte verfolgt wurde, der Beziehung:

$$\log r/r_0 = 0{,}0971\, t + 1{,}02 - 500/T\,,$$

wo r der Partikelradius zu irgendeiner Zeit t und r_0 der Partikelradius zur Zeit $t = 0$ bedeutet. T ist die absolute Temperatur. Die Wachstumsgeschwindigkeit steht in eindeutigem Zusammenhang mit der Breite der Verteilung über die Partikelgrößen. Diese Verteilung ist bei Kobalt relativ eng, im Gegensatz zu Eisen. Die Abhängigkeit der Teilchengröße von der Wachstumszeit kann sowohl für Kobalt als auch für Eisen theoretisch interpretiert werden. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

e) Gele

Jabalpurwala, K. E.* u. *D. M. Desai* (Chem Dept. Inst. of Science, Bombay, Indien). **Das Lichtstreuungsverhalten von thoriumarsenathaltigen, gelbildenden Systemen. (J. Indian Chem. Soc. **35**, 645–649, 1958.)

Die Änderung der Depolarisation, der Intensität des Streulichtes und der Opaleszenz von Thoriumarsenatgelen wurde beim Verdünnen saurer Thoriumarsenatlösungen studiert. Die Ergebnisse zeigen, daß die bei der Verdünnung gebildeten Kolloidteilchen hydratisiert werden. Während der Gelbildung ändern sich die Größe und die Form der Teilchen nicht. Die Gelteilchen sind anisotrop und in der Größenordnung der Wellenlänge des benutzten Lichtes; sie scheinen scheibenförmig zu sein. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Santos, P. S., A. Vallejo-Freire, J. Parsons* u. *J. H. L. Watson* (Inst. Butanton, Sao Paulo, Brasilien u. Inst. for Med. Res., Detroit, Mich., USA). **Die Struktur des Schmidtschen Aluminiumhydroxydgels. (Exper. **14**, 318–320, 1958.)

Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen der Röntgenstrahlenbeugung an Aluminiumhydroxydgel von *Schmidt* erweist sich, daß dieses in seiner Struktur, seiner Morphologie und seinen Dimensionen vom C-Gamma-Gel *Willstätters* abweicht. Jedoch ist eine Ähnlichkeit zum C-Beta-Gel *Willstätters* festzustellen.
T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle

Scholz, J. J., B. R. Ray* u. *J. R. Anderson* (Dept. of Chem. and Chemical Engg., Univ. of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Die Benetzung von Polymeroberflächen. II. Kontaktwinkel von Flüssigkeiten an Estern und Äthern von Amylose und Amylopektin. (J. Physic. Chem. **62**, 1227–1230, 1958.)

Wasser und verschiedene organische Flüssigkeiten bilden stabile und endliche Kontaktwinkel an Filmen von Amyloseacetat, -proprionat, -butyrat, -capronat und -benzoat; und ebenso an Filmen von Methyl- und Äthylamylose. Trägt man den cos des Kontaktwinkels an jedem Polymeren gegen die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten auf, so erhält man charakteristische Kurven. Für jede der beiden Klassen von Flüssigkeiten erhält man eine lineare Beziehung. Die Hysterese-Effekte werden von den Autoren graphisch dargestellt. Die Benetzbarkeiten der entsprechenden Derivate von Amylose, Amylopektin und Zellulose sind voneinander unterscheidbar. Die Oberflächeneigenschaften werden vorwiegend durch die funktionellen Gruppen der Polymerketten bestimmt. Die Benetzungseigenschaften stehen mit der Kettenlänge der Substituenten in Beziehung. Zur Untersuchung von Orientierungseffekten wurde der Kontaktwinkel von Wasser an Amylosebutyrat- und Äthylamylosefolien untersucht. Diese Folien wurden auf Oberflächen von Quecksilber, Teflon u. a. hergestellt. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Flory, P. J.* u. *R. R. Carrett* (Dept. of Chem. of Cornell Univ., Pittsburg, Pa., USA). **Phasenübergänge in Kollagen- und Gelatinesystemen. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4836–4845, 1958.)

Unter Einfluß von Äthylenglykol bildet sich aus Rinder- und Rattenschwanzsehnenkollagen eine amorphe Substanz. Der Volumenanteil des Kollagens wurde bestimmt, und durch dilatometrische Präzisionsmessungen wurden kleine Volumenveränderungen während der Reaktion beobachtet. Die Bildung der amorphen Substanz ist teilweise reversibel. Die Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß sich die Bildung dieser Substanz am besten mit einem Schmelzen von kristallinen Strukturen beschreiben läßt. Schmelztemperaturen wurden polarisationsmikroskopisch festgestellt. Bei großer Verdünnung geschah dies durch die Beobachtung der Abnahme der Viskosität. Von den Systemen Gelatine-Glykol und Kollagen-Glykol wird eine vergleichende Übersicht gegeben.
T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Ray, B. R., J. R. Anderson* u. *J. J. Scholz* (Dept. of Chem. and Chemical Engg., Univ. of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Die Benetzung von Polymeroberflächen. I. Kontaktwinkel von Flüssigkeiten an Stärke, Amylose, Amylopektin, Zellulose und Polyvinylalkohol. (J. Phys. Chem. **62**, 1220 bis 1227, 1958.)

Die Kontaktwinkel von Wasser und organischen Flüssigkeiten an Filmen von Maisstärke, Amylose, Amylopektin, Zellulose und Polyvinylalkohol wurden gemessen. Hydroxylgruppenhaltige Flüssigkeiten neigen zur Ausbildung von instabilen Winkeln und führen wegen Sorptions- und Quelleffekten zu Komplikationen. Die anfänglichen Kontaktwinkel an Stärke- und Zellulosefilmen betragen 15°–83°, je nachdem welches Gleichgewicht sich zwischen Film und Wasserdampf eingestellt hat. Rohe Baumwollfasern sind auf Grund von Verunreinigungen, die sich entfernen lassen, hydrophob. Eine Reihe von organischen Flüssigkeiten, besonders die halogenhaltigen, bilden stabile, reproduzierbare Winkel auf den Polymeroberflächen. Es gelten lineare Beziehungen zwischen dem cos der Kontaktwinkel und den Oberflächenspannungen der entsprechenden Flüssigkeiten. Für jedes Polymer läßt sich eine charakteristische

Kurve angeben und einige Kurven lassen sich auf eine kritische Oberflächenspannung extrapolieren. Die relative Lage dieser Kurven läßt vermuten, daß die Benetzbarkeiten und die freien Oberflächenenergien der Polymere in der Reihenfolge Stärke, Amylopektin, Amylose, Polyvinylalkohol, Zellulose zunehmen. Hysterese-Effekte an diesen Polymeren sind klein oder vernachlässigbar. Eine Reihe von Folien wurde durch Ausgießen von Lösungen auf verschiedene Substrate hergestellt. Besonders für Amylose und am wenigsten für Polyvinylalkohol unterschieden sich die Benetzungseffekte an der Luft- und an der Substratseite voneinander. Induzierte Orientierungseffekte werden diskutiert. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Hamaguchi, K.* (Dept. of Biol., Fac. of Sci., Univ. of Osaka, Japan). **Untersuchungen über die Denaturierung von Lysozym. II. Harnstoffdenaturierung. (J. Biochem. [Japan] **45**, 79–88, 1958.)

Durch Viskositätsmessungen wurde die Denaturierung von Lysozym in Harnstofflösungen verschiedener Konzentration über ein weites Temperaturintervall verfolgt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt: 1. zwischen 25° und 55° erfuhr die Viskosität des Proteins keinerlei Änderungen und war die gleiche wie die des nativen Lysozyms; 2. waren die Harnstoffkonzentrationen größer als 6-molar, so begannen sich die Viskositätswerte von etwa 35° an zu verändern, wobei sie einem konstanten Wert zustrebten. Mit steigender Harnstoffkonzentration lag dabei dieser Endwert höher. In 10-molarem Harnstoff war die Viskosität wesentlich größer als bei der Konzentration 8-molar, jeweils bei 25°; 3. ein Zeiteinfluß auf die Viskosität war kaum zu beobachten. Bei den Konzentrationen 9- und 10-molar traten geringe zeitliche Veränderungen der Viskosität auf; 4. bei der Untersuchung des p_H-Einflusses auf die Harnstoffdenaturierung von Lysozym konnte man eine gewisse Instabilität des Enzyms im alkalischen Gebiet feststellen; 5. enthielten 8-molare Harnstofflösungen Natriumsulfit, so stieg die Viskosität ziemlich stark mit der Zeit an. Bei Harnstoffkonzentrationen von der Molarität 6 trat jedoch kein Sulfiteffekt auf; 6. die berichteten Ergebnisse stimmen weitgehend mit den von den Autoren früher erzielten überein, die auf Grenzflächenuntersuchungen zurückgehen. 7. Für die Lysozym-Denaturierung in 8-molarer Harnstofflösung konnten die folgenden thermodynamischen Bildungsgrößen ermittelt werden: $\Delta F^\circ = -527$ cal/Mol, $\Delta H^\circ = 4946$ cal/Mol und $\Delta S^\circ = 17{,}2$ cal/grad · Mol bei 45°. Diese Werte lassen nur geringe Strukturänderungen der Proteinmolekeln unter den angegebenen Reaktionsbedingungen vermuten.

Aus den vorliegenden Werten über die Grenzflächen-, Wärme- und Harnstoffdenaturierung von Lysozym wird die Struktur der nativen Molekel dieses Proteins diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Havemann, R.* u. *W. Haberditzl* (Phys.-chem. Inst. d. Humboldt-Univ., Berlin). **Über die Beziehungen zwischen magnetischen, optischen und chemischen Eigenschaften von Hämoglobinderivaten. (Z. physik. Chem. **209**, 135–161, 1958.)

Die Suszeptibilitäten einer Reihe verschiedener Hämoglobinderivate wurden mit Hilfe der neuen magnetischen Waage von *Havemann* bestimmt. Dabei ergab sich, daß der paramagnetische „Übergangscharakter" dieser Substanzen mit einer Reihe sonstiger Eigenschaften (Lichtabsorption, Stabilität, Bindungenthalpie und -entropie) in Einklang steht. Er wird auf den Einfluß des Komplexpartners der 6. Koordinationsstelle des Eisens, des „Schlüsselliganden" zurückgeführt. Einen geringeren, jedoch wesensähnlichen Einfluß auf die Komplexbindungen übt der durch sterische Modifikationen am Protein bedingte Abstand zwischen dem Eisenatom und dem Globin-N aus. Der Schlüsselliganden-Effekt wird im Rahmen einer im Sinne einiger neuerer Vorstellungen modifizierten *Pauling*schen Theorie der Metallkomplexe (Methode der Valenzstrukturen) diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sugano, H.* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Niigata Univ., Niigata, Japan). **Untersuchungen über die Proteine des Eidotters. III. Gewinnung und Eigenschaften der zwei wichtigsten Lipoproteine des Eidotters, α- und β-Lipovitellin. (J. Biochem. [Japan] **45**, 393–401, 1958.)

Beschreibung der Isolierungsmethode für α- und β-Lipovitellin, die beiden wichtigsten Lipoproteinen des Eidotters. Für beide Proteine war bei der elektrophoretischen Analyse nur jeweils eine Fraktion festzustellen, deren Beweglichkeiten — 5,3 bzw. — 5,4 bei $p_H = 9{,}8$ und der Ionenstärke 0,15 betrugen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Proteine (Lichtabsorption, Löslichkeit, Lipid- und Phosphorgehalt) wurden untersucht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sugano, H.* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Niigata Univ., Niigata, Japan). **Untersuchungen über die Proteine des Eidotters. IV. Elektrophoretische Zusammensetzung der Proteine des Eidotters. (J. Biochem. [Japan] **45**, 667–674, 1958.)

Durch elektrophoretische Untersuchungen an Eidotter und seinen Fraktionen wurde seine Proteinzusammensetzung ermittelt. Dabei fand man, daß die Lipid- und Phosphor- des Gesamtproteins mit den Lipid- und Phosphorgehalten der einzelnen Proteinkomponenten ziemlich gut übereinstimmen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tanaka, K.* u. *T. Usami* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Nagoya Univ., u. Dept. of Plant Pathology, Fac. of Agricult., Nagoya Univ., Anjo, Japan). **Untersuchungen über die gegen Ribonuklease widerstandsfähige Fraktion der Ribonukleinsäure des Tabakmosaikvirus. (J. Biochem [Japan] **45**, 511 bis 513, 1958.)

Die Basengehalte von Hefe- und Tabakmosaikvirus-Ribonukleinsäure wurden verglichen mit denjenigen ihrer nichtdialysierbaren gegen Ribonuklease widerstandsfähigen Komponenten. Im Falle der Spaltung der Tabakmosaikvirus-Ribonukleinsäure durch Ribonuklease war ein deutlicher Anstieg des Adenin-Anteiles zu beobachten, während das gegenüber dem Enzym beständige Material aus Hefe-Ribonukleinsäure einen höheren Guaningehalt zeigte als das Ausgangsmaterial.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sogami, M.* (Dept. of Physiol., Fac. of Med., Kyoto Univ., Japan). **Untersuchungen über die Bindung von markiertem L-Thyroxin durch Subfraktionen von Rinderserumalbumin. (J. Biochem. [Japan] **45**, 461–463, 1958.)

Die Bindung von mit ^{131}J-markierten L-Thyroxin durch Subfraktionen von Rinderserumalbumin wurde unter Verwendung der Hydroxyl-

Apatit-Säule nach *Tiselius* untersucht. Aus den experimentellen Ergebnissen ist zu schließen, daß das Bindungsvermögen der 2. Albumin-Subfraktion größer ist als dasjenige der übrigen Subfraktionen. Die Ursache dieses Verhaltens konnte nicht geklärt werden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sogami, M.* (Dept. of Physiol., Fac. of Med., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). **Turbidometrische Titration von Serumprotein. II. Artspezifität von Serumalbumin. (J. Biochem. [Japan] **45**, 349–357, 1958.)

Unter Verwendung von turbidometrischer Titration und Papierelektrophorese wurde die Artspezifität von Serumalbumin sowie der Seren von Mensch, Kaninchen, Ziege und Schaf untersucht. In den turbidometrischen Diagrammen waren bei der Titration von Serumalbumin eine Reihe von Maxima zu beobachten, die die Feststellung sehr feiner Unterschiede zwischen den Präparaten aus verschiedenen Tierarten gestatteten. Die experimentellen Voraussetzungen zur Gewinnung exakter turbidometrischer Diagramme werden diskutiert. So ist besondere Sorgfalt den experimentellen Bedingungen der Serumtrennung zu widmen, besonders groß ist auch der Temperatureinfluß auf das turbidometrische Diagramm im Falle des Serumalbumins. Auch die Papierelektrophorese-Diagramme der Seren von Mensch, Kaninchen und Ziege waren verschieden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sogami, M.* (Dept. of Physiol., Fac. of Med., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). **Turbidometrische Titration von Serumprotein. IV. Turbidometrische Titration der Subfraktion von Rinderserumalbumin. (J. Biochem. [Japan] **45**, 367–374, 1958.)

Beim Vergleich der turbidometrischen Diagramme von Rinderserumalbumin und seiner Subfraktion wurde festgestellt: im Diagramm von Rinderserumalbumin treten 7, in demjenigen seiner Subfraktion 2 Maxima auf. Nach Passieren einer Säule aus Hydroxylapatit ist das Diagramm des Rinderserumalbumins etwas anders. Da in turbidometrischen Diagrammen jedes einzelne Maximum einer tatsächlichen Proteinfraktion entsprechen soll, ist zu vermuten, daß im Falle des Rinderserumalbumins eine Reihe von Komplexen mit kleinen Molekeln vorliegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yasui, T., T. Fukazawa* u. *Y. Hashimoto* (Animal Husbandry Dept., Fac. of Agricult., Hokkaido Univ., Sapporo, Japan). u. *S. Kitagawa* u. *A. T. Sasaki* (Chem. Dept., Fac. of Sci., Hokkaido Univ., Sapporo, Japan). **Denaturierung von Myosin B. (J. Biochem. [Japan] **45**, 717–724, 1958.)

Die Desaktivierung von Myosin B-Adenosintriphosphatase während der Lagerung verlief in zwei Schritten; davon ist der erste p_H-unabhängig, verläuft sehr schnell und nach Reaktion 1. Ordnung; der zweite dagegen p_H-abhängig und langsam. Zwar wurde die Aktivität bereits zum Teil durch die erstere Reaktion zerstört, doch trat nur dann vollständige Denaturierung ein, wenn beide Schritte zusammenwirkten. Die Geschwindigkeitskonstanten für den ersten Schritt betrugen $0{,}70 \times 10^{-4}$ und $0{,}02 \times 10^{-4}$ sec^{-1} bei 30° bzw. 20°, die Aktivierungsenergie war etwa 57 kcal/Mol. Die zweite Reaktion verlief langsam in neutralem Medium, verhältnismäßig schnell im alkalischen Gebiet. Während der Denaturierung blieb die *Michaelis*-Konstante der ATPase ziemlich konstant. Die Desaktivierung von Myosin verlief ähnlich wie die von Myosin B. In der Aussalz-Kurve nahm das Maximum für die Myosinfraktion mit fortschreitender Denaturierung von Myosin B ab. Für denaturiertes Myosin zeigten die Diagramme nach der Ultrazentrifugierung zwei Komponenten an. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ando, T., K. Iwai* u. *M. Kimura* (Inst. of Sci. and Technol., Univ. of Tokyo, Japan). **Untersuchungen über Protamine. II. Bestimmung der Endgruppen in Clupein und Salmin, sowie der Molekulargewichte. (J. Biochem. [Japan] **45**, 27–39, 1958.)

Aus gereinigten Sulfaten und rohen Pikraten der Protamine wurden die Methylester von Clupein und Salmin nach zwei verschiedenen Methoden hergestellt. Man fand einen Methoxylgehalt zwischen 0,39 und 0,46% für die gereinigten Sulfatester beider Protamine. Da diese Methoxylgruppen nur in die C-terminalen Carboxylgruppen der Protaminmoleküle eintreten können, werden für beide Protamine Molekulargewichte zwischen 5400 und 6400 berechnet. Weiter wurde festgestellt, daß Clupein 0,5 bis 0,9 Äquivalente an freien Aminogruppen (N-Endgruppen) bei Annahme eines Molekulargewichtes von 6000 besitzt, während der Rest durch eine Iminogruppe bedingt ist. Für Salmin war praktisch keine Aminogruppe nachzuweisen. weshalb man vermutet, daß die Iminogruppe als einzige N-Endgruppe auftritt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ando, T., M. Yamasaki, E. Abukumagawa, S.-I. Ishii* und *Y. Nagai* (Inst. of Sci. and Technol., Univ. of Tokyo, u. Dept. of Chem., Coll. of General Educ., Univ. of Tokyo, Japan). **Untersuchungen über Protamine. III. N-Endgruppen von Salmin und Clupein. (J. Biochem. [Japan] **45**, 429–451, 1958.)

Die N-Endgruppen von Salmin aus Lachs und Clupein aus Hering wurden nach der 2,4-Dinitrophenol-Methode untersucht (2,4-Dinitrophenol = DNP). Dazu wurden die DNP-Protamine nach drei verschiedenen Methoden isoliert. Aus den Adsorptionsspektren dieser Substanzen im Bereich zwischen 230 und 450 m μ ergibt sich, daß bei Salmin als N-Endgruppe ausschließlich eine Iminogruppe auftritt, während sich im Falle des Clupeins sowohl Amino- als auch Iminogruppen vorfinden. Die DNP-N-Endgruppen dieser Proteine wurden identifiziert durch chromatographische Methoden nach Vornahme von Hydrolyse durch Säuren. Da eine beträchtliche Menge von Dinitrophenol neben einem geringen Anteil an DNP-Prolin aus dem Hydrolysat von DNP-Salmin erhalten wurde, wird für dieses Protein als N-Endgruppe Prolin vermutet. Bei Clupein treten wahrscheinlich Alanin und Prolin nebeneinander als N-Endgruppen auf, deren gegenseitiger Anteil je nach der Herkunft des Protamins verschieden sein kann. Die Möglichkeit, daß auch noch einige andere Aminosäuren in äußerst geringer Menge als N-Endgruppen bei diesen Protaminen auftreten können, konnte nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Head, A. J., N. F. Kember, R. P. Miller* u. *R. A. Wells* (Radiochem. Group D.S.I.R. Chem. Res. Lab., Teddington, Middlesex, Großbritannien). **Ionenaustauschereigenschaften von Zellulosephosphat. (J. Chem. Soc. **1958**, 3418–3425.)

Nach der Harnstoff-Phosphorsäuremethode hergestelltes Zellulosephosphat wurde hinsichtlich seiner Ionenaustauschereigenschaften untersucht. Es zeigte sich, daß diese Substanz Affinität zu einer Reihe von Kationen zeigt. So werden Th^{4+}, Ti^{4+}, U^{4+}, Ce^{4+}, Fe^{3+}, ZrO^{2+} und UO_2^{2+} aus 4-n-Säure adsorbiert. Der Einfluß der präparativen Bedingungen und der Struktur der Ester auf ihre Ionenaustauschereigenschaften wird beschrieben und diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Manchester, K. L.* u. *F. G. Young* (Dept. of Biochem., Univ. of Cambridge, Cambridge, Großbritannien). **Der Einfluß von Insulin auf den Einbau von Aminosäuren in das Protein des normalen Zwerchfelles von Ratten in vitro. (Biochem. J. **70**, 353–358, 1958.)

Der Einfluß eines Zusatzes von Insulin, Glucose und Pyruvat auf den „in vitro"-Einbau von ^{14}C- und ^{35}S-markierten Aminosäuren in das Protein des Zwerchfelles normaler Ratten wurde untersucht. Die Radioaktivität der ^{14}C-Aminosäuren, Glycin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Serin, Lysin, Arginin, Glutaminsäure und Asparaginsäure stieg unter dem Einfluß des Insulins bei Gegenwart wie auch Abwesenheit von Glucose oder Pyruvat an, gleichgültig, ob diese Aminosäuren getrennt oder als Gemisch geprüft wurden. Glucose und Pyruvat beeinflussen den Prozeß kaum. Unter den gleichen Bedingungen wie bei den ^{14}C-markierten Aminosäuren wurde auch der Einbau von ^{35}S aus Methionin-Sulfoxyd bei Insulinzusatz beschleunigt. Fehlte Insulin, so wurde allein durch Glucose eine schwache Steigerung des Einbaues erzielt, doch war die Wirkung von Insulin jeweils die gleiche, gleichgültig ob Glucose oder Pyruvat zugegen waren oder nicht. Fehlten Glucose und Pyruvat, so war auch verstärkter Einbau von ^{14}C aus Alanin festzustellen, der jedoch deutlich abnahm, wenn außer Insulin noch Pyruvat oder Glucose zugesetzt wurden. Es ließ sich weiter zeigen, daß in diesem Falle die Beschleunigungswirkung des Insulins aufgehoben wird.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Matsubara, H.* u. *S. Nishimura* (Dept. of Biol., Fac. of Sci., Univ. of Osaka, Japan). **Kristalline Bakterien-Proteinase. IV. Amino-Endgruppe von kristalliner Bakterien-Proteinase. (J. Biochem. [Japan] **45**, 413–418, 1958.)

Die Dinitrofluorbenzol-Methode wurde zur Bestimmung der Amino-Endgruppe von Bakterien-Proteinase in einer Reihe von Fällen herangezogen. Dabei fand man stets Alanin als einzige endständige Aminosäure. Dieser Befund wird eingehend diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Higgins. H. G., V. Goldsmith* u. *A. W. McKenzie* (Division of Forest Products, Commonwealth Sci. and Industrial Res. Organization, Melbourne, Australien). **Die Reaktionsfähigkeit der Zellulose. III. Mitteilung: Saure Hydrolyse einer α-Zellulose aus Eukalyptusholz in einem Molekulargewichtsbereich mittlerer Größenordnung. (J. Polymer Sci. **32**, 57–74, 1958.)

Ein α-Zellstoff aus Eukalyptusholz wurde unter homogenen und heterogenen Bedingungen hydrolysiert. Aus Lösungen des Zellstoffes in Kupfer-Äthylendiamin wurde die Viskositätszahl bestimmt. Aus dem Vergleich der Ergebnisse unter homogenen und heterogenen Bedingungen konnten Aussagen über den Hydrolysenmechanismus gemacht werden. Die Kinetik des Abbaus ist sowohl von der Faserform als auch der Morphologie der Zellulose abhängig. Die Auffassung von einer wohldefinierten nichtkristallinen Faserfraktion, in welcher die β-glukosidischen Bindungen nur für die Hydrolyse zugänglich sind, ist mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit inkonsistent. Die Aktivierungsenergie für beide Abbaumechanismen wurde berechnet und durch Aufnahme der Ultrarotspektren die Gestaltsänderung der Zellulose verfolgt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Williams, R. K.* u. *W. E. F. Naismith* (Imperial Chemical Industries Ltd., Fibers Div., Dumfries, Schottland, Großbritannien). **Über die Denaturierung von Proteinen der Erdnuß mit Guanidiniumsalzen, Metallsalzen und Harnstoff. (J. Polymer Sci. **32**, 193–206, 1958.)

Die Denaturierung von Arachin und Conarachin II mit Harnstoff, Guanidiniumchlorid und -rhodanid und von Arachin mit Alkalirhodaniden und Lithiumhalogeniden wurde unter Anwendung von Sedimentationsgeschwindigkeits- und Viskositätsmessungen untersucht. Es wurde gefunden, daß bei Verwendung von Reagenzien, die Arachin und Conarachin II mit ähnlicher Geschwindigkeit denaturieren, mit Ausnahme von Lithiumchlorid die Bildung des Halbmoleküls des Arachin als Zwischenprodukt der Arachindenaturierung nicht beobachtet wird. Der Denaturierungseffekt ist p_H-abhängig. Für Arachin liegt das Maximum bei Verwendung von Harnstoff oder Guanidiniumchlorid in der Gegend von $p_H = 10$. Bei Verwendung von Metallsalzen als Denaturierungsmittel ist im allgemeinen die Natur der Anionen und Kationen für die Denaturierungsgeschwindigkeit maßgebend. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Maehly, A. C.* (Nobel Med. Inst., Biochem. Dept., Stockholm, Schweden). **Saure Verbindungen des Hämins und Hämoproteins (B-Verbindungen). (Acta Chem. Scand. **12**, 1247–1258, 1958.)

Es wurden saure Verbindungen verschiedener Hämoproteine und freier Hämine unter besonderer Berücksichtigung ihrer Spektren, der Gleichgewichtskonstanten und der Reaktion mit Halogenionen untersucht und beschrieben. Zur Untersuchung der möglichen Dissoziation des Zentraleisenatoms vom Porphyrinmolekül in saurer Lösung wurden Fluoreszenzmessungen vorgenommen. Die wahrscheinlich auftretenden Reaktionen werden kurz diskutiert. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Whistler, R. L.* u. *G. N. Richards* (Dept. of Biochem., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Fasern aus Amylosetriacetat. (Ind. Engg. Chem. **50**, 1551, 1958.)

Getreidestärken sind reichhaltige Rohstoffe, und ihre lineare Fraktion, die Amylose, besitzt industrielle Anwendungsmöglichkeiten, die an die der Zellulose heranreichen. Die Züchter haben den Amylosegehalt der Maisstärke von 25 auf etwa 80% erhöht. Fasern aus Amylosetriacetat weisen geringere Zugfestigkeit auf als solche aus Zelluloseacetat, sie besitzen jedoch eine größere Ausdehnung beim Bruch. Trotz größerer Biegsamkeit und größeren Ausdehnungsvermögens besitzen sie keine allgemeine Überlegenheit. Auf Grund der besseren Löslichkeit und Verdaulichkeit der Amylosefasern werden sie jedoch spezielle industrielle Anwendung finden. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

*Wolff, I. A. (Northern Utilization Res. and Developm. Div., U. S. Dept. of Agriculture, Peoria, Ill., USA). **Maisamylose- und Amylosetriacetatfasern.** (Ind. Engg. Chem. **50**, 1552, 1958.)

Schon früher wurden aus Amylose und ihren Estern Filme guter Haltbarkeit und Biegsamkeit hergestellt. Es sollte untersucht werden, ob aus dieser linearen Stärkefraktion Fasern gemacht werden können und, falls dies möglich sei, welche Eigenschaften diese Fasern besitzen.

Es wurden kontinuierliche Fäden von Amylosetriacetat aus Chloroformlösung trockengesponnen. Die Fäden konnten durch Zugkraft von zunehmender Stärke orientiert werden. Die Acetatfasern sind denen der Acetatseide sehr ähnlich. Amylosefasern, die durch alkalische Deacetylierung von unorientierten Amylosetriacetatfasern entstanden waren, waren weiß und glänzend, jedoch schwächer als die unbehandelte Esterfaser.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

*Benson, S. W. u. A. M. North (Chem. Dept., Univ. of Southern California, Los Angeles, Cal., USA). **Eine einfache dilatometrische Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Kettenreaktionen. I.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5625 bis 5632, 1958.)

Eine einfache dilatometrische Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Kettenreaktionen wird beschrieben. Diese basiert auf der Lösung der Differentialgleichung für die chemische Reaktion und den Wärmetransport, die zusammen in einer flüssigen Phase unter den nicht stationären Bedingungen einer photosensibilisierten Reaktion gelten. Nach einer photostationären Reaktionsperiode folgt ein Abklingen der Reaktion. Für diesen Vorgang wird eine Lösung der Gleichung angegeben, wenn die Abbruchreaktion eine Reaktion 2. Ordnung ist. Ebenso werden Lösungen der Gleichung angegeben für den Fall einer vernachlässigbaren Dunkelreaktion und für den Fall von Kettenabbrüchen nach 1. Ordnung. Die Resultate für Acrylatpolymerisationen stimmen mit den Ergebnissen anderer beschriebener Methoden gut überein. Die Anwendbarkeit der Methode wird diskutiert und es wird gezeigt, daß sie sich außer für Polymerisationen auch für die meisten bekannten Kettenreaktionen in Flüssigkeiten eignet.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Hoeschele, G. K., J. B. Andelman u. H. P. Gregor (Dept. of Chem. of the Polytechn. Inst. of Brooklyn, N. Y., USA). **Metall-Polyelektrolyt-Komplexe. V. Darstellung und Eigenschaften eines neuen Polychelat-Polyvinylacetonyl-Ketons.** (J. Physic. Chem. **62**, 1239–1244, 1958.)

Polyvinylacetonylketon wurde durch ionische Polymerisation von Vinylmethylketon und gleichzeitige Kondensation mit Essigsäureanhydrid hergestellt. Die Säuredissoziationskonstante und die Bindungskonstanten für Metallionen wurden in Dioxan-Wasserlösungen (4:1) für das Polymer und sein monomeres Analogon, das Acetylaceton, bestimmt. Ein modifiziertes *Bjerrum*-Verfahren wurde zur Berechnung der Komplexkonstanten herangezogen. Nimmt man den Ersatz eines Protons der Chelatsäure durch ein Metall an, so findet man, daß sich das Polymere wie sein monomeres Analogon gegenüber Cu(II) verhält. Das Polymere zeigte gegenüber Pr(II) eine geringe Bevorzugung für Nd(II).

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

*Gebelein, H. (Frankfurt a. M.). **Die Bedeutung des mit dem Dispersometer gemessenen statistischen Durchmessers.** (Chem.-Ing.-Techn. **30**, 594 bis 605, 1958.)

Anschließend an eine Definition der gebräuchlichen Korndurchmesser und der mit dem Dispersometer erhaltenen Durchmesser werden diese Größen für verschiedene geometrische Formen explizit berechnet, ausgewertet und diskutiert. Der theoretische Teil des Berichtes wird durch einige Bemerkungen zu einer allgemeinen Theorie der statistischen Korndurchmesser ergänzt. Danach folgt die Besprechung von zwei Versuchsreihen mit Modelldispersoiden unter Einbeziehung der theoretischen Betrachtungen, und schließlich werden Untersuchungen an einem Zementklinker mit dem Photosedimentometer und mit dem Dispersometer miteinander verglichen und diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

*Nawakowski, A. C. (Developm. Dept., Naugatuck Chem., Naugatuck, Conn., USA). **Quantitative Bestimmung von Tri-(nonyl-phenyl)-Phosphit in synthetischem Gummi und Latex.** (Annal. Chem. **30**, 1868–1872, 1958.)

Die konventionellen Methoden zur Bestimmung der Stabilisatoren vom Arylphosphit-Typ in Styrol-Butadien-Gummi beruhen auf der Bestimmung des Phosphatgehaltes. In vorliegender Arbeit wird dazu die Messung des Phenols herangezogen, das durch alkalische Alkoholyse erhalten wird. Der Alkylphenolgehalt kann spektrometrisch im UV-Gebiet in alkalischer und saurer Lösung ermittelt werden. Außerdem ist die Bestimmung durch Absorption im sichtbaren Bereich möglich, wenn man Alkylphenol mit p-Nitrobenzoldiazoniumflubroborat kuppelt. Gewisse andere phenolische Stabilisatoren erzeugen unter denselben Bedingungen Farbstoffe. Eine neue, schnell durchführbare Extraktionsmethode zur Abtrennung des Stabilisators aus dem Latex und dem Rohpolymeren wird angegeben.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

*Chasanov, M. G. u. J. Epstein (Biochem. Div., Chem. Warefare Lab., Army Chem. Center, Md., USA). **Ionenaustauscherharze als Katalysatoren des Sarin-Abbaus.** (J. Polymer Sci. **31**, 399–414, 1958.)

Die Hydrolysegeschwindigkeit des Nervengases Sarin in wäßriger Lösung kann durch stark saure oder stark basische Ionenaustauscherharze beschleunigt werden. Basische Harze zeigen eine stärkere Wirkung als saure. Je nach dem Harztyp und der inneren Struktur kann ein Diffusionsprozeß oder eine chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sein. In destilliertem Wasser verhalten sich kationische Harze wie echte Katalysatoren, während die Wirksamkeit anionischer Harze durch die Abbauprodukte des Sarins zerstört wird. Gelöste Salze verkürzen die wirksame Lebensdauer beider Austauscherarten durch den Austausch der aktiven Wasserstoff- bzw. Hydroxylgruppen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Cohen, M. (Medium Steam Turbine Generator and Gear Dept., General Electric Co., Lynn, USA). u. G. A. Cypher (Chem. Mat. Dept., General Electric Co., Schenectady, N.Y., USA). **Hochtemperaturbeständige Schichtharze.** (Ind. Engg. Chem. **50**, 1541–1546, 1958.)

Der Einfluß der Struktur des Vernetzungsmittels auf die Beständigkeit von Polyester-Harzschichten gegen höhere Temperaturen wurde untersucht. Eine Kombination von β-Hydroxyäthyldiallylcyanurat und Äthylenglycolmaleat ergab die besten hochtemperaturbeständigen Schichten. Benzolabkömmlinge wie Triallyltrimesat oder Diallylisophthalat brachten Schichtharze hervor, die ihre Biegesteifigkeit, die sie bei Zimmertemperatur besaßen, genau so gut oder sogar besser zurückgewannen als einige Cyanurate. Bei den Cyanuraten treten jedoch geringere Gewichtsverluste auf. Vernetzungsmittel für hitzebeständige Polyesterschichtharze können aus Cyanuraten und aus Allylestern von Benzolpolycarboxylsäuren dargestellt werden. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

*Allen, P. W. (Res. Association, Herts, England). **Das Quellverhalten von natürlichem Latex.** (J. Coll. Sci. **13**, 483–487, 1958.)

Es wird gezeigt, daß die Verteilung eines Quellmittels (Methylmethacrylat) zwischen den Teilchen von natürlichem Latex nicht gleichmäßig ist. Große Teilchen absorbieren im Gegensatz zu den kleineren mehr Quellmittel. Die Ergebnisse wurden nach der thermodynamischen Behandlung von *Morton, Kaizerman* und *Altier* ausgewertet.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Hadert, H. (Berlin). **Kunstharze als Klebe- und Verdickungsmittel.** (Adhäsion **2**, 203–208, 1958.)

In der Fortsetzung dieses Übersichtsberichtes über die Anwendung von Kunstharzen wird über ihre Bedeutung als Zusatz zu Wachsmassen für Papiere, Bohnerwachse, Folienkaschierwachse, Heißklebewachse u. dgl. m. zu Schleifscheiben- und flexiblen Schleifmaterialien, ihre Anwendung als Faserplatten- und Holzspanplattenbindemittel sowie Faserlederbindemittel berichtet. Der Bericht wird fortgesetzt. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

*Maclaren, J. A. (Wool Text. Res. Lab., C.S.I.R.O., Parkville, Melbourne, Viktoria, Australien). **Versuche, Wolle durch Amidierung zu vernetzen.** (Text. Res. J. **28**, 946–948, 1958.)

Zur Erzielung der Amidbildung wurden Tetraäthylpyrophosphit, Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid und Biscyclohexylcarbodiimid benutzt. Durch die Behandlung mit dem letztgenannten Reagens wird die Wolle etwas beständiger gegen Alkali, erheblich beständiger gegen alkalische Lösungen von Salzen der Thioglykolsäure und völlig unverdaulich in Trypsinlösungen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Menkart, J. u. B. Joseph (Text. Res. Inst., Princeton, N. J., USA). **Die Bedeutung der Wollfaserkräuselung. II. Eine Studie nach dem Streichgarnverfahren.** (Text. Res. J. **28**, 940–945, 1958.)

Entgegen der Erwartung findet man ähnlich wie bei einer bereits veröffentlichten Untersuchung (mittels des Kammgarnverfahrens), daß die Kräuselung besonders gut gekräuselter Fasern nach der Verarbeitung sich kaum mehr von derjenigen anfänglich weniger gut gekräuselter Fasern unterscheidet. Trotzdem ergeben die Fasern mit der besseren Anfangskräuselung Textilien mit dem besseren Gesamteindruck, beispielsweise solche mit besserer Maßhaltigkeit.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Oxé, J. **Die Absorption von Ätznatron durch pflanzliche Faser bei der Naphthol-AS-Färberei.** (Textil-Praxis **13**, 1171–1172, 1958.)

Stränge aus Garnen von Baumwoll- bzw. Bastfasern werden mit verdünnter Natronlauge verschiedener Konzentration (bei verschiedener NaCl- und Äthanolzugabe) behandelt, auf 130% Feuchtigkeitsgehalt abgequetscht, in verdünnte Salzsäure eingelegt und die nicht verbrauchte Säure durch Titration bestimmt. Durch Zugabe von Alkohol wird, besonders bei niedrigen Laugekonzentrationen, die NaOH-Aufnahme erhöht. Bei vollgebleichtem Leinen (welches ein viel geringeres Alkaliaufnahmevermögen als ungebleichtes Leinen hat) wird durch NaCl-Zusatz die NaOH-Aufnahme stärker erhöht als bei Baumwolle. Kokosfaser nimmt mehr NaOH auf als Hanffaser, diese mehr als Jutefaser (jeweils ungebleichte Materialien). Auch bei Jute-, Hanf- und Kokosfaser wird die NaOH-Aufnahme durch Alkohol erhöht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

9. Pharmazie

*Merz, W. (Lab. der Hirsch-Apotheke, Reutlingen). **Antiadhäsions- und Gleitmittel bei der Tablettenherstellung.** (Adhäsion **2**, 201–203, 1958.)

Nach der Erläuterung des Begriffes „Antiadhäsionsmittel", für den auch die Bezeichnung „Gegenklebemittel" gebräuchlich ist, wird über die Anwendung verschiedener Substanzen als Antiadhäsionsmittel, teils aus Arbeiten aus der Literatur, teils aus eigenen Erfahrungen des Autors, berichtet. Ebenso wird der Begriff des „Gleitmittels" definiert und gegen die Antiadhäsionsmittel abgegrenzt. Einige Substanzen erfüllen die Funktion beider Mittel und sind deshalb von besonderer Bedeutung für die Tablettenherstellung. Insbesondere mit Siliconemulsionen wurden sehr gute Ergebnisse erzielt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

*Higdon, W. T. u. C. E. Marshall (Dept. of Soils, Univ. of Missouri, Columbia, Miss., USA). **Auswirkung elektrochemischer Eigenschaften bei zwei Darstellungsmethoden für kolloidale Tone.** (J. Physic. Chem. **62**, 1204–1209, 1958.)

Bentonite aus Arizona und Wyoming sowie ein Ton aus Putnam wurden durch Elektrodialyse und durch Reaktion mit dem sauren Kationenaustauscher AMBERLITE IR 120 in ihre sauren Formen überführt. Die Produkte wurden mit Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxyd sowie mit Magnesiumbicarbonatlösungen titriert. Dazu wurden die

spezifische Leitfähigkeit, pH-Werte und Aktivitäten des metallischen Kations jeweils bestimmt; die experimentellen Werte für die Natrium- und Calciumtitrationen sind in der Arbeit graphisch wiedergegeben. Man fand, daß der elektrodialysierte Ton ziemlich mit Aluminium gesättigt war, während sich bei dem durch Kationenaustausch gewonnenen Ton zumindest zeitweise eine Sättigung mit Wasserstoffionen zeigte. Der Wendepunkt für die Bentonite lag deutlich höher bei den partiell mit Aluminium gesättigten Tonen als den durch Ionenaustausch mit Wasserstoffionen gesättigten. Bei dem Putnam-Ton, der bei beiden Verfahren partiell mit Aluminium gesättigt war, trat dieser Unterschied nicht auf. Aktivität und Leitfähigkeit der einwertigen Kationen Na^+, K^+ und H^+ in den Tonsuspensionen betragen etwa $^3/_{10}$ des Wertes, der für eine Lösung mit gleicher Kationenkonzentration zu erwarten wäre. Das Vorliegen von Aluminium im Austauschkomplex des Tones beeinflußt Aktivität und Leitfähigkeit der einwertigen Kationen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Zagar, L.* (Inst. für Gesteinshüttenkunde der T.A. Aachen). **Über die Textur von feuerfesten Baustoffen. (Ber. Deutsche Keram. Ges. **35**, 294–301, 1958.)

Mittels des Wasser-Luft-Verdrängungsverfahrens untersucht Verf. den kompakt-dispersen Zustand feuerfester Bausteine und gibt auf Grund der Ergebnisse spezifische Definitionen der Textur keramischer Scherben: Textur ist die Art und Weise, wie die Bauelemente (Teilchen und Poren) gegenseitig räumlich verteilt und gelagert sind. Beruht die Lagerung nur auf der Morphologie und der granulometrischen Zusammensetzung und daraus sich ergebender Aufteilung des Porenraumes: Primärtextur. Wird diese durch Verformungsvorgänge beeinflußt: Sekundärtextur. Infolge der Heterogenität durch Größe, Form, Volumen und Oberfläche wird die Gesamtheit der Teilchen und der Poren als je ein Kollektiv betrachtet, deren Mengenverhältnis zueinander von Bedeutung für die Primärtextur ist. Das Verhältnis Porenraum/Rauminhalt des Scherbens ist die Gesamtporosität, die sich in geschlossene, offene, durchströmbare (effektive) und undurchströmbare gliedert. Die Gegenüberstellung der inneren und der äußeren Oberfläche eines Steines zeigt, daß die innere mehr als 1000mal größer sein kann als die äußere. – Es ist schwer, zwischen Primär- und Sekundärtextur scharf zu unterscheiden, jedoch ist die Primärtextur immer eine skalare Größe, während es die Sekundärtextur nicht zu sein braucht. Primärtextur ist also immer isotrop, Sekundärtextur isotrop oder anisotrop. Wo immer im Scherben ein anisotroper Zustand beobachtet wird, liegt mit Sicherheit Sekundärtextur vor. Die Durchströmbarkeit eines isotropen Scherbens läßt sich durch eine Kugel darstellen, deren Radius der Durchströmbarkeit entspricht; bei anisotroper Textur ergibt sich ein Ellipsoid.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Scharrer, E.* und *U. Hofmann* (Eduard-Zintl-Inst. für anorg. und physik. Chemie der T.H. Darmstadt). **Untersuchungen über die Plastizität der Tone und Kaoline. (Ber. Deutsche Keram. Ges. **35**, 278–285, 1958.)

Mittels eines von den Verff. entwickelten Gerätes, das sich im Prinzip an das Gerät von *M. Linseis* (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **29**, 35, 1952) anlehnt, wurde an 18 Kaolinen und Tonen und einem Halloisit die Zerreißfestigkeit (*Zf*) und der Deformationsdruck (*Df*) eines feuchten Tonstranges bei sehr verschiedenen Wassergehalten gemessen. *Df* sinkt mit dem H_2O-Gehalt der Tonstränge, *Zf* geht mit steigendem H_2O-Gehalt durch ein Maximum. Beide steigen bei geeignetem H_2O-Gehalt in der Reihenfolge grobe, mittlere, feine, sehr feine Kaoline, Tone, Halloisittone deutlich an und gehen damit der Korngrößenverteilung und der Menge an austauschbaren Kationen parallel. Bildet man aber als *Zf* und *Df* den Quotienten, so steigt *Zf*/*Df* bei den Kaolinen etwa parallel der Kornfeinheit an, sinkt aber bei den Tonen und Halloisittonen. Ein Vergleich dieser Kenngrößen mit der Plastizität nach *Pfefferkorn* und dem H_2O-Gehalt bei der Fließgrenze (*Riecke, Atterberg*) ergab überraschend große Übereinstimmung, so daß Verff. zu der Überzeugung kommen, daß die Anwendung ihrer Methode zur Untersuchung der Plastizität sinnvoll und aussichtsreich ist.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Turnbull, J. C.* (Tube Division, Radio Corporation of America, Lancaster, Pa., USA). **Zugspannungen in Glasüberzügen und in Glas-Metall-Verbänden im Temperbereich. (J. Amer. Ceram. Soc. **41**, 372–376, 1958.)

Infolge einer zeitabhängigen Dichtezunahme von Glasüberzügen bei konstanter Temperatur im unteren Temperbereich bilden sich Zugspannungen aus, die die Festigkeit der Überzüge beeinflussen, wobei jedoch ein Teil der Spannungen durch einen Spannungsverlust infolge viskosen Fließens des Glases ausgeglichen wird, bis schließlich ein konstanter Spannungswert (S_m) erreicht wird. S_m ist proportional der Geschwindigkeit der Dichteänderung, dividiert durch die Geschwindigkeit des Spannungsverlustes und gestattet in erster Annäherung die Beurteilung des Verhaltens der Gläser beim Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur. Beispiele an 3 Gläsern werden gegeben, wobei Gläser mit niederem S_m-Wert (< 2000 lb/sq. in.) sich als geeignet für Überfänge auf Metall erweisen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Lehmann, L.* (Lab. der Porzellanfabrik W. Goebel, Oeslau bei Coburg). **Gipsformen und der Einfluß ihrer Eigenschaften auf die Scherbenbildung beim Gießschlickerverfahren. (Ber. Deutsche Keram. Ges. **35**, 273–277, 1958.)

Neben den Eigenschaften des Tonschlickers sind die der Gipsformen maßgebend für die Scherbenbildung. Insbesondere spielt ihr Diffusionskoeffizient *(Dg)* eine entscheidende Rolle. Je niedriger dieser ist, um so günstiger wirkt sich dies auf die Scherbenbildung aus, weil eine starke Ansaugung die feinsten Tonteilchen fest und dicht an die Gipsform preßt und die weitere Scherbenbildung ungünstig beeinflußt. *Dg* wurde an der zeitlichen Ansaughöhe von Wasser bzw. verdünnter $KMnO_4$-Lösung gemessen. Der *Dg* einer Gipsform kann mit dem Gips/Wasser-verhältnis und der Rührdauer in gewünschter Richtung beeinflußt werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Pande, A.* und *R. Singh* (Nat. Physic. Lab. of India, New Delhi, und National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, Indien). **Elektronenmikroskopische und Elektronenbeugungsversuche bei der Sinterung von Magnesit. (J. Amer. Ceram. Soc. **41**, 394–397, 1958.)

Mittels elektronenmikroskopischer und Elektronenbeugungsaufnahmen wird gefunden, daß Magnesit bereits bei 400°–600° kleine MgO-Teilchen bildet, die mit steigender Temperatur (600°–800°) zu Sekundäraggregaten zusammenwachsen und dabei die Porosität des Magnesits erhöhen, doch vermindert sich die Porosität bei der Sinterung wieder, die bei 850° beginnt und bei 1050° beendet ist. Hierbei bilden sich zahlreiche kubische, 0,1 bis 0,35 μ große Kristalle von Periklas. Entgegen den theoretischen Erwartungen beginnt in natürlichen Magnesiten (Salem, Mysore), die Spuren von Fe- und Al-Oxyden enthalten, die Zersetzung bei etwas höherer Temperatur als in chemisch reinem $MgCO_3$, und die Rekristallisation wird verzögert.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Ryder, R. J.* und *G. E. Rindone* (Coll. of Mineral Industries, The Pennsylvania State Univ., Univ. Park, Pa., USA). **Farbe und Lichtstreuung von Platin in einigen Bleigläsern. (J. Amer. Ceram. Soc. **41**, 415–422, 1958.)

Bei normaler Atmosphäre eines SiC-Ofens befindet sich das als $PtCl_4$ eingeführte Pt in Na-Pb-Silikat- und Boratgläsern im kolloidalen metallischen Zustande und färbt das Glas grau. In Phosphatgläsern wird jedoch gelbes bis orangefarbenes Glas erhalten, wobei das Pt in Ionenform vorliegt, doch können unter streng oxydierenden Bedingungen auch Silikat- und Boratgläser mit ionogenem Pt erhalten werden. In Gläsern mit 0,0001% kolloidem Pt, die im normalen Licht klar und farblos sind, kann das kolloidale Pt durch den *Tyndall*-Effekt nachgewiesen werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Hofmann, U., W. Czerch* und *E. Scharrer* (Eduard-Zintl-Inst. für anorg. und physik. Chemie der T.H. Darmstadt). **Über die Ursachen der Trockenbiegefestigkeit der Tone. (Ber. Deutsche Keram. Ges. **35**, 219–225, 1958.)

An einer größeren Anzahl von Kaolinen und Tonen verschiedener mineralogischer Zusammensetzung wurde erkannt, daß ihre Trockenbiegefestigkeit, gemessen an Tonstäbchen nach DIN 51030, um so größer ist, je größer die Trockenschwindung ist, d. h. je mehr Vol.-% Feststoff der getrocknete Prüfstab enthält. Die Trockenbiegefestigkeit ist zunächst eine Funktion der Teilchengröße; denn sie steigt vom groben zum feinen Kaolin zu den Tonen an, erreicht bei den Bentoniten ein Maximum und fällt bei den Halloysittonen wieder ab, ohne aber den Wert der Tone wieder zu erreichen. Dieses Verhalten geht mit der Kristallgestalt der Tone parallel. Die Trockenbiegefestigkeit ist danach um so größer, je besser sich die Kristallblättchen in unmittelbarem Abstand berühren. Gleichfalls parallel geht die Trockenbiegefestigkeit aber auch mit dem Gehalt der Tone an austauschbaren Kationen. Deren Wirkung wurde an einheitlich mit Kationen belegten Tonen geprüft und zeigt sich besonders in stranggepreßten Stäben darin, daß $Na^{\cdot}$ gegenüber $Ca^{\cdot\cdot}$ die Ausbildung einer Textur im feuchten Prüfkörper begünstigen und beim Trocknen zu dichteren Prüfkörpern führen. Während bei Mg- und Ca-Kaolin die Schwindung infolge ungerichteter Lagerung der Blättchen gleichmäßig nach allen Richtungen erfolgt, ist beim Na-Kaolin auf Grund der Ausrichtung parallel zur Stabachse die Schwindung nach der Länge gering und nach dem Durchmesser des Prüfkörpers sehr viel größer.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Jebsen-Marwedel, H.* (Gelsenkirchen). **Rhythmische Fällungen an Glas durch verzögerte Diffusion. (Glastechn. Ber. **31**, 311–315, 1958.)

Die Entstehung rhythmisch abwechselnder Fällungen in Form zonaler Anreicherungen von Glasbestandteilen durch reine Diffusion bei normaler Temperatur unter Mitwirkung von hydrolytischen Vorgängen in sehr langen Zeiten war schon von *W. Geilmann* (Glastechn. Ber. **29**, 145, 1956) beobachtet worden, und auch durch Diffusion bei hohen Temperaturen in kurzen Zeiten sind durch *P. Beyersdorfer* (Glastechn. Ber. **21**, 1, 1943) rhythmische Fällungen an Aventuringläsern und durch den Verf. an CdS-Gläsern bekannt geworden. Jetzt berichtet Verf. über rhythmische Fällungen in Form von *Liesegang*schen Ringen im Kalk-Natronglas durch Pyrolyse. Die abwechselnden Zonen bestehen aus Devitritausscheidungen und einer durch verzögerte Nachdiffusion der Kristallbausteine bzw. Verschiebung des Phasengleichgewichtes bewirkten Ausscheidung eines paragenetischen Devitrit-Cristobalitgemisches. Die Hartnäckigkeit, mit der sich Schlieren im Glas erhalten, führt zu dem Schluß, daß die Diffusionsgefälle von einem Raumteil der Schmelze zum anderen bzw. die Grenzflächenkräfte nicht immer groß genug sind, einen Stoffausgleich herbeizuführen, während die von Kristallkeimen ausgehenden Potentiale ganz andere Räume zu überwinden vermögen. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Bahn, R.* (Phys. Lab. des VEB Porzellanwerk Neuhaus-Schierschnitz). **Die elektrophoretische Abscheidung von keramischen Isolierstoffen. (Silikattechnik **9**, 299–303, 1958.)

Nach eingehender Besprechung der elektrochemischen und kolloidchemischen Grundlagen der Elektrophorese beschreibt Verf. Untersuchungen an verschiedenen Tonerdesuspensionen in Methanol und in Amylazetat/Azetonmischungen. Als Bindemittel für die abgeschiedenen Tonerdeschichten dient Kollodium. In Methanol-Suspension lädt sich das Kollodium gegenüber der Tonerde vorzugsweise auf und wandert stark, so daß die abgeschiedene Oxydschicht beim Sintern große Schwindung besitzt und grau aussieht. Durch Zusatz von Al- oder Ca-Nitratlösung kann man die Umladung des Kollodiums erzwingen, doch tritt eine starke Wasserzersetzung an den Elektroden ein, die bei hoher Abscheidungsspannung Kraterbildung verursacht. In der Suspension mit Amylazetat/Azeton stört das Kollodium nicht, sondern erfüllt hier seinen Zweck als Schutzkolloid. Ohne Kollodiumzusatz zeigt die Tonerde thixotrope Eigenschaften. Die Tonerde kann kataphoretisch oder anaphoretisch abgeschieden werden. Bei den Kataphoresepasten ist die Schichtdicke der abgeschiedenen Tonerde innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Feldlinienverteilung zwischen den Elektroden, bei den Anaphoresepasten dagegen nicht. In allen Fällen muß jedoch die Tonerde einer speziellen Aufbereitung unterworfen werden, die sich vor allem auf die Kationenbeladung bezieht. Neutrale Tonerde kann sowohl kataphoretisch als auch anaphoretisch, alkalisches Material nur kataphoretisch, saures nur anaphoretisch abgeschieden werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Gypser, J.* (Institut für Glastechnik, Weißwasser, O.-L.). **Das Stabschleuderverfahren, ein neues Verfahren zur Herstellung von endlichen Glasfasern. (Silikattechnik **9**, 320–321, 1958.)

Ein an einem Ende mit einer Stichflamme stark erhitzter Glasstab von 4–8 mm Durchmesser wird in schnelle Rotation um seine Achse versetzt, wobei sich anfänglich eine scheibenartige Glasfolie bildet, die durch die Zentrifugalkraft an mehreren Stellen aufreißt und Glasfasern von 1–4 μ Dicke abschleudert. Die Feinheit der Fasern ist abhängig von der Geschwindigkeit des rotierenden Stabes, von der Temperatur und von der Strömungsgeschwindigkeit der zum Schmelzen benutzten Gebläseflamme. Bei 3 Gläsern verschiedener Zusammensetzung war kein Unterschied in der Dickenverteilung der Fasern festzustellen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Haupt, H.* (Jena). **Mikrostruktur von Filtern aus Kieselgur und Glas. (Silikattechnik **9**, 62–63 1958.)

Die verschiedene Wirksamkeit von Filtermaterialien ist auf Unterschiede in der Gestaltung der inneren Oberfläche des Filters zurückzuführen. Verf. gibt eine kritische Besprechung der optischen Untersuchungsmethoden und findet, daß eine lichtmikroskopische Untersuchung bei streifendem Lichteinfall die Unterschiede am deutlichsten macht. Während für Kieselgurfilter scharfe und kantige Einzelelemente charakteristisch sind, herrschen bei Glasfiltern kugelförmige Aufbauelemente vor. Da außerdem bei Kieselgur eine Art Rauhigkeit 2. Ordnung vorliegt, die man bei Glas völlig vermißt, wird Kieselgur gegenüber Glas ein günstigeres Verhältnis von Filterdimension und innerer Oberfläche aufweisen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Köhler, R.* (Firma Henkel & Cie., Abteilung Anwendungstechnik Klebstoffe, Düsseldorf). **Zur Systematik der synthetischen Klebstoffe. (Kunststoffe **48**, 441–444, 1958.)

Erfahrungsgemäß sind alle Klebstoffe makromolekularer Natur, und umgekehrt besitzen alle löslichen oder schmelzbaren makromolekularen Stoffe Klebstoffeigenschaften. Daraus ergibt sich eine erste Einteilung der Klebstoffe in solche, die bereits vor der Anwendung makromolekular sind, und solche, deren makromolekularer Aufbau erst während der Klebung durch chemische Reaktionen erzielt wird. Eine weitere Einteilung wird nach der Art des Aufbringens der Kleber, der Anwendung von Lösungsmitteln und der Natur der chemischen Reaktion während der Klebung vorgenommen. Weiterhin wird ein Anwendungsschema der Grundtypen der synthetischen Klebstoffe diskutiert.

A. Giller (Wiesbaden)

Matting, A.* und *K. F. Hahn* (Inst. f. Werkstoffkunde d. T.H. Hannover). **Kleben der Leichtmetalle mit Kunststoffen. (Kunststoffe **48**, 444–449, 1958.)

Bei der Fertigung von Metallverklebungen mit Kunststoffen müssen besondere Bedingungen bezüglich der Technik des Klebens und der konstruktiven Gestaltung beachtet werden, bei deren Erfüllung hochwertige Verbindungen erzielt werden können. Die Leistungsfähigkeit der Kleber ist temperaturabhängig; die meisten weisen in einem bestimmten Temperaturbereich einen starken Anstieg der Festigkeit auf. Mit zunehmender Belastung sinkt allgemein die Lebensdauer der Verklebungen, während der Widerstand gegen Schlagbeanspruchung mit der Schlaggeschwindigkeit zunimmt. Ihr Verformungswiderstand erhöht sich also mit zunehmender Verformungsgeschwindigkeit. Durch energiereiche Strahlung kann je nach Klebersorte eine Verbesserung oder Verschlechterung der Verklebung erzielt werden.

A. Giller (Wiesbaden)

Narayanamurti, D.* und *N. R. Das* (Forest Res. Inst., Composite Wood Branch, Div. of Mechanical Techn. Dehra Dun, Indien). **Tannin-Formaldehyd-Kleber. (Kunststoffe **48**, 459–462, 1958.)

Aus Rinden tropischer und subtropischer Holzarten wurden durch mehrmalige wäßrige Extraktion Konzentrate mit etwa 86% Tannin erhalten. Diese können durch Zusatz von etwa 1% Phenol stabilisiert und nach Versetzen mit NaOH und Formaldehyd als Klebstoffe für Holz verwendet werden.

Anhand von Abbildungen und Zahlentafeln werden die Auswirkungen der Klebstoffzusammensetzung und die Ergebnisse zahlreicher Klebeversuche dargestellt. Die Tannin-Formaldehydharzleime erwiesen sich als durchaus brauchbar, sie sind mit Phenol-Formaldehydharzleimen gut verträglich.

A. Giller (Wiesbaden)

Thomas, A. F.* u. *A. Marxer* (Res. Lab. of Ciba Ltd., Pharmaceutical Dept., Basel, Schweiz). **Kristalline Acetate aus „Crotonharz". (Exper. **14**, 320–321, 1958.)

Die Untersuchung des aus Crotonöl gewonnenen Crotonharzes wird beschrieben. Durch Hydrolyse des Harzes entsteht eine empfindliche, wasserlösliche Substanz, die teilweise als das schon bekannte Alkohol-Phorbol abgeschieden werden konnte. Sie besitzt vier Hydroxylgruppen, von denen zwei im Crotonharz anscheinend mit Essigsäure verestert sind. Es läßt sich jedoch nur eine der beiden Acetylgruppen verseifen. Die dritte Hydroxylgruppe ist mit einer höheren, 10–16 C-Atome enthaltenden Carbonsäure verestert, die vierte scheint frei vorzuliegen. Im Verseifungsprodukt sind zwei Hydroxylgruppen acetylierbar. Eine Sauerstofffunktion im Grundskelett, das die Formel $C_{19}H_{26}O_6$ hat, ist noch ungeklärt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Grossteinbeck, R.* u. *H. Holtz* (Battelle-Inst. e.V., Frankfurt a. M.). **Untersuchungen über das Verhalten von Lösungsmitteln im elektrostatischen Feld. (Farbe u. Lack **64**, 649–654, 1958.)

Im Verlaufe einer Untersuchung über das Verhalten der Lösungsmittel im elektrostatischen Feld wurden die Geschwindigkeit, die Tropfengröße und der Sprühwinkel bei Spannungen von 20 bis 200 kV gemessen. Die Auswertung der erzielten Ergebnisse zur Ermittlung der Lösungsmittelzusammensetzung des Lackes wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Justice, J. D.* (Lever Brothers Company, Res. and Development Div., Edgewater, N. Y., USA). **Untersuchung über die Einflüsse von Reinigungsmitteln (Alkylbenzolsulfonaten und Phosphaten) in Abwassersystemen. Ein Fortschrittsbericht. (J. Amer. Oil. Chem. Soc. **35**, 505–508, 1958.)

Es wird über mehrere, teilweise noch laufende Untersuchungen berichtet, die sich mit dem Ein-

fluß von Wasch- und Reinigungsmitteln auf die biologische Abwasserreinigung befassen. Die Arbeiten beschränken sich auf Alkylbenzolsulfonate und kondensierte Phosphate, da diese die Hauptbestandteile der Wasch- und Reinigungsmittel in den USA sind. Einige Methoden zur analytischen Bestimmung dieser Stoffe in kleinsten Konzentrationen sind bereits entwickelt worden, an weiteren wird noch gearbeitet. Es wurde gefunden, daß kondensierte Phosphate in den Konzentrationen, in denen sie in Oberflächenwässern vorkommen, keinen Einfluß auf die Abwasserreinigung haben. Alkylbenzolsulfonate werden zum größten Teil biologisch abgebaut und haben in praktisch vorkommenden Konzentrationen weder auf die Bakterien in den Abwässern noch auf die Fauna in natürlichen Gewässern eine toxische Wirkung. Die vielfach in Kläranlagen auftretende störende Schaumentwicklung ist nur teilweise auf Alkylbenzolsulfonate zurückzuführen.

H. Lange (Düsseldorf)

Stevens, C. E.* (General Aniline and Film Corp., New York, N.Y., USA). **Zusammensetzung und Eigenschaften oberflächenaktiver Spezialprodukte. (J. Amer. Oil Chem. Soc. **35**, 572–575, 1958.)

Angaben über Herstellung und anwendungstechnische Eigenschaften der sulfatierten Äthylenoxydaddukte, der Natriumsalze von Fettsäure-N-methyl-taurinen sowie von β-Sulfoäthyl-fettsäureestern, verschiedener amphoterer Verbindungen, der „Petroleumsulfonate" sowie einiger anderer oberflächenaktiver Produkte.

H. Lange (Düsseldorf)

Van Wazer, J. R.* und *M. E. Tuvell* (Res. Dept., Inorganic Chemicals Division, Monsanto Chemical Company, St. Louis, Mo., USA). **Waschhilfsstoffe und andere den Waschprozeß in wäßrigen Flotten fördernde Mittel. (J. Amer. Oil Chem. Soc. **35**, 552–558, 1958.)

Im Rahmen der theoretischen Betrachtungen zum Waschprozeß wird versucht, die Wirkung der organischen waschaktiven Substanzen und die der organischen Hilfsstoffe gegeneinander abzugrenzen. Besonders ausführlich wird der Einfluß der polymeren Phosphate beim Waschprozeß diskutiert. Außerdem werden weitere anorganische Salze sowie organische Hilfsstoffe wie Carboxymethylzellulose und Polyvinylpyrrolidon besprochen.

H. Lange (Düsseldorf)

Barker, G. E.* (Quaker Chemical Products Corp., Conshohocken, Pa., USA). **Anwendung oberflächenaktiver Spezialprodukte. (J. Amer. Oil Chem. Soc. **35**, 575–580, 1958.)

Es werden die oberflächenaktiven Produkte besprochen, die in der landwirtschaftlichen Schädlingsbekämpfung, in der Milchwirtschaft, zur Geschirreinigung, in der Kosmetik und Pharmazie, bei der Trockenreinigung, in der Lebensmittelindustrie, bei der Lederherstellung, für die Reinigung von Fußböden und von Metallen, für Reinigungsmittel in Stückform und schließlich in der Erdölindustrie verwendet werden.

H. Lange (Düsseldorf)

Fine, R. D.* (Atlas Powder Company, Wilmington, Del., USA). **Eine Übersicht über die Äthylenoxyd-Kondensation im Hinblick auf oberflächenaktive Stoffe. (J. Amer. Oil Chem. Soc. **35**, 542–547, 1958.)

Die Herstellung und die chemischen Eigenschaften der Anlagerungsprodukte von Äthylenoxyd (ÄO) an langkettige organische Verbindungen mit einem aktiven H-Atom werden ausführlich beschrieben. Ein charakteristisches Merkmal dieser Produkte besteht darin, daß das Verhältnis zwischen hydrophiler und lipophiler Gruppe durch geeignete Auswahl der Zahl der ÄO-Gruppen pro Molekül nach Belieben eingestellt werden kann. Wegen ihres nichtionogenen Charakters sind die Produkte in wäßriger Lösung weitgehend mit anderen Mitteln verträglich und werden auch durch hartes Wasser wenig beeinträchtigt. Im einzelnen werden die ÄO-Anlagerungsprodukte an Alkylphenole, aliphatische Alkohole, Fettsäuren, Partialester von mehrwertigen Alkoholen (z. B. Sorbitan) mit Fettsäuren, ferner an Amide, Amine und Merkaptane besprochen. Die aus Aminen gebildeten Produkte haben kationaktiven Charakter, der allerdings mit steigender Zahl der ÄO-Gruppen abnimmt. Zum Schluß werden noch die ÄO-Anlagerungsprodukte an Polypropylenoxyd und verwandte Produkte besprochen. *H. Lange* (Düsseldorf)

Sanders, H. L.* (Stepan Chemical Company, Chicago, Ill., USA). **Fettsäurealkylolamide. (J. Amer. Oil Chem. Soc. **35**, 548–551, 1958.)

Nach einer kurzen Besprechung der Chemie der Fettsäuremono- und -dialkylolamide, insbesondere der bei der Herstellung zwangsläufig nebenher entstehenden Verbindungen wird die Anwendung dieser Produkte erörtert. Unter den anwendungstechnischen Eigenschaften werden die Viskosität der wäßrigen Lösungen, die schaumstabilisierende Wirkung, die Inhibierung der Rostbildung und das Waschvermögen hervorgehoben. Die Anwendungsgebiete liegen vorwiegend bei Spülmitteln, in der Kosmetik, bei der Trockenreinigung und der Textilveredlung. *H. Lange* (Düsseldorf)

20. Sonstiges

Batel, W.* (Inst. Aachen der Forschungsgesellschaft Verfahrenstechnik, Aachen). **Über die Zerkleinerung in Schwingmühlen. (Chem.-Ing.-Techn. **30**, 567–572, 1958.)

Mit Hilfe einer Filmaufnahmetechnik wurde gezeigt, daß das Mahlgut zwischen den Mahlhilfskörpern in aerosolartigem Zustand verteilt ist, in dem es im wesentlichen stoßend und schlagend beansprucht wird. Daraus läßt sich folgern, daß Größe und Zahl der Stöße den Zerkleinerungsgrad bestimmen. Auf diesen Sachverhalt werden die von *Bachmann* angegebenen Beziehungen über die Wurfbewegungen angewandt, wobei die jeweiligen Abwurfbedingungen in die entsprechenden Gleichungen eingeführt werden müssen. Die durch die Wurfbewegungen entstehenden Luftströmungen, die das Mahlgut abtransportieren und damit den Mahlvorgang ungünstig beeinflussen, lassen sich durch Evakuierung beseitigen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Fortschritte der Immunitätsforschung

Herausgegeben von
Prof. Dr. H. Schmidt - Freiburg i. Br.

Band 1: H. Schmidt,
Die Konglutination – Das Komplement
XII, 124 Seiten mit 8 Abb. 1959.
Kart. DM 20,—

Band 2: H. Schmidt,
Das Properdin
Etwa VIII, 120 Seiten mit ca. 15 Abb. 1959.
Kart. ca. DM 20,—

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt

Ultrarotspektroskopie

Zwei sich ergänzende ausgezeichnete Laborbücher:

Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution
Von Dr. L. J. Bellamy-London
Übersetzt von Dr. W. Brügel-Ludwigshafen am Rhein
XVI, 300 Seiten mit 35 Abbildungen. 1955.
Ganzln. DM 24,—

Einführung in die Ultrarotspektroskopie
Von Dr. W. Brügel-Ludwigshafen a. Rhein
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 62)
2. Auflage. XII, 404 Seiten mit 166 Abb. 1957. Brosch. DM 49,—, Ganzln. DM 52,—

Ob Industrielabor oder Hochschulforschungsinstitut – wo immer heute ultrarotspektroskopisch gearbeitet wird, dürfen die Bücher von Bellamy und Brügel nicht fehlen!

Ausführlicher Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Band 1: W. Jost, **Diffusion**
Methoden der Messung und Auswirkung
X, 177 Seiten mit 57 Abb. 1957.
Kart. DM 25,–

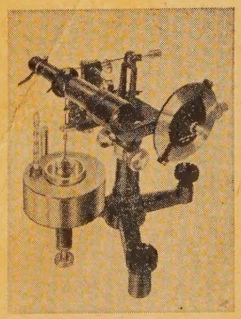
Band 2: H. Röck:
Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe
VIII, 149 Seiten mit 114 Abb. 1957.
Kart. DM 24,–

Band 3:
E. F. Greene und J. P. Toennies:
Chemische Reaktionen in Stoßwellen
Übersetzt von H. G. Wagner
XV, 202 Seiten mit 85 Abb. und 15 Tab. 1959.
Kart. DM 25,–

Band 4: B. Honigmann:
Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen
XII, 161 Seiten mit 80 Abb. 1958.
Kart. DM 26,–

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

IN STACKS
1955
195 R
IN STACKS

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-West, Schloßstr. 61.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 77 50 36 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany